F 1103

R

[illegible]

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

04

TOME 16
N° 1
Janvier 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 16, 1—146 (1971), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef:

C. D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints:

A. T. BALABAN et V. EM. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICI, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, D. I. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest, 9, Roumanie.

F 1103

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 16, N° 1 Janvier 1971

Page

I. RĂDOI, Transfert de matière aux électrodes cylindriques en mouvement avec des conditions hydrodynamiques constantes 3–8
SIMONA BĂDILESCU, IR integrated absorption intensity of the ν_3 vibration band of carbon disulfide in solution 9–11
MARILENA ŞERBAN, Estimating relations of coordination numbers for liquids 13–20
T. CHIRULESCU, On the gas adsorption on spinel ferrites 21–24
Ş. SOLACOLU et A. BĂRBULESCU, Les relations thermiques phasales. Les propriétés diélectriques dans le système $La_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ 25–32
I. TEOREANU et MARIA GEORGESCU, Processus physico-chimiques d'hydratation de quelques laitiers du système $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ en présence d'activateurs 33–42
D. LUPU and RALUCA RIPAN, Synthesis and magnetic properties of a mixed-valence trinuclear iron (II, III) complex 43–44
Z. GROPŞIANU, D. KOHN und A. IOVI, Wärmeübergangszahlen beim Verdampfen von Phosphorsäurelösungen 45–50
J. ZSAKÓ, O. HOROWITZ, LUCREŢIA ALMASI und A. HANTZ, Die Säuredissoziationskonstanten von O,O-Diäthyldithiophosphorylarylsulphonylamiden in Äthanol-Wasser–Mischungen 51–54
C. LITEANU et ELENA HOPÎRTEAN, Étude sur les électrodes-membranes polymère+plastifiant. V. Utilisation de l'électrode-membrane de PCV et tricrésylphosphate pour la détermination des produits sodiques . . . 55–62 R
N. TEODORESCU, CĂTĂLINA DEMETRESCU et I. GRIGORESCU, Un nouvel indicateur pour la titrimétrie acido-basique en milieux aqueux et non aqueux . . . . 63–69 R
L. FEY, LUCREŢIA ALMASI and A. HANTZ, Polarographical reduction of N.N-bis-[O,O-diethylthiophosphorylmercapto]-arylsulfonylamides and N-mono-[O,O-diethylthiophosphorylmercapto]-arylsulfonylamides 71–74
I. NANU and C. ANDREI, Copolymers of conjugated dienes with maleic acid monoesters. II. Effect of conversion on the composition of the isoprene-monomethylmaleate copolymer 75–80
A. POPESCU, A. SZABO, A. IONESCU and D. ANGHEL, Activity and electrical conductivity of the catalyst molybdenum oxide-bismuth oxide doped with iron oxide . . . . 81–86 R
A. KRAUSE, Hydrierungsreaktionen am Ni-Katalysator mit Fe- und Cu-Zuschlägen, deren verstärkende oder abschwächende Wirkung durch die

Rev. Roumaine Chim. **16**, 1–146 (1971), Bucarest

Page

individuellen Eigenschaften der jeweiligen Substratmoleküle verursacht wird 87–88

A. KRAUSE, Über das unterschiedliche Verhalten des Pt- und Pd-Katalysators bei der Hydrierung des Acetylens und den Mechanismus dieser Reaktion 89–90

I. V. NICOLESCU, AL. FRUMA and I. SUCIU, Hydrogen and ethylene chemisorption on alumina-supported palladium catalysts 91–97

I. VODNÁR, L'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse sous l'action successive des décharges électriques et de différents catalyseurs solides. I. Description de la méthode et de l'installation du laboratoire 99–103

MARIA VAGAONESCU and MARIA IONESCU, Molecular complexes of nitrophenols with hexamethylenetetramine 105–110

CĂTĂLINA DEMETRESCU, VIORICA MANU et V. ION, Recherches dans la classe des benzylidènes-azlactones. Synthèses de nouvelles diphénylsulfonyl-hydrazides à action parasympathicolytique et tranquillisante 111–125

A. BALOGH and F. HODOŞAN, On the isolation of the hog bile acids . . . 127–134

C. CRISTESCU and SILVIA SITARU, As-triazine derivatives with potential therapeutic action. XI. Thionation of 6-methylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione. 135–141

P. SZENTGYÖRGYI, The reaction between hydrogen and nitric oxide in the presence of nickel-chromium (III) oxide catalyst 143–145

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 3–8 (1971)

TRANSFERT DE MATIÈRE AUX ÉLECTRODES CYLINDRIQUES EN MOUVEMENT AVEC DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES CONSTANTES

I. RĂDOI

Institut Polytechnique de Timişoara, Laboratoire d'Electrochimie et des Industries électrochimiques, 6, str. Bocşei

Reçu le 28 décembre 1969

L'étude du transfert de matière aux électrodes rotatives actuellement utilisées est difficile, notamment à cause des conditions hydrodynamiques qui ne sont pas uniformes sur toute la surface. Cela complique la relation courant limite — — paramètres de mouvement. Dans ce travail on utilise des électrodes rotatives et vibrées d'une telle construction que les conditions hydrodynamiques soient uniformes sur toute la longueur de l'électrode. Par l'emploi de ces électrodes, la proportionnalité courant limite-concentration est assurée même à environ 100 t/mn (ou encore moins d'après les paramètres constructifs) au lieu de 600–700 t/mn, pour les électrodes rotatives classiques. Les données ont été vérifiées chronopotentiométriquement, tant pour les électrodes rotatives de construction nouvelle, que pour les électrodes vibrées.

La limitation de la vitesse de réaction aux électrodes à cause de la vitesse limitée du transport de matière provoque des difficultés indésirables, aussi bien dans les recherches, que dans les applications pratiques. C'est pourquoi l'augmentation de cette vitesse a constitué l'objet de nombreux travaux.

D'après la relation générale du courant limite, ainsi qu'à la suite des expériences pratiques on a constaté que c'est l'épaisseur de la couche de diffusion qui constitue un des facteurs les plus difficiles à contrôler, d'une part à cause de la croissance continue de la couche et d'autre part à cause de divers facteurs extérieurs qui interviennent. Dans ces études on travaille habituellement de sorte que la couche de diffusion soit perturbée d'une façon contrôlable et reproductible dans une mesure plus grande que les influences diverses. La méthode la plus utilisée dans ce genre d'études est le déplacement relatif électrode — électrolyte.

Les travaux de Eucken[1] et Levich[2,3] ont constitué la base des travaux effectués ultérieurement.

Une attention toute spéciale à été accordée à l'électrode cylindrique par suite des travaux de Laitinen et Kolthoff[4].

Des relations quantitatives entre les paramètres de mouvement et le transfert de matière ont été établies aussi pour les électrodes en plaques,[1,5] tubulaires,[6-8] disques[9] et coniques.[10] Les études avec des électrodes cylindriques dans des solutions en mouvement ont été effectuées dans des conditions plus au moins complètes.[11,12]

Dans la plupart des cas, en pratique, on utilise plutôt une électrode cylindrique en mouvement, dans des solutions stationnaires qu'une électrode stationnaire. Dans ces conditions quoique les relations doivent être les mêmes, à cause de la construction spéciale généralement adoptée pour ces électrodes quelques complications surgissent. La forme, par exemple, détermine une variation de la vitesse relative électrode — électrolyte suivant la position du point étudié à la surface de l'électrode. Par conséquent, divers points sur l'électrode à la même vitesse de rotation se trouvent dans des conditions hydrodynamiques bien différentes (fig. 1*a*)

Dans le cas du mouvement d'une électrode cylindrique dans une solution, perpendiculairement sur son axe, d'après la littérature,[13] on peut délimiter trois domaines caractéristiques : jusqu'à la valeur Reynolds (Re) environ 32, il n'y a pas de turbulences derrière le cylindre (suivant la direction du déplacement). Pour les valeurs Re comprises entre 32 et (50) 60 les turbulences deviennent persistantes et à une valeur supérieure (60) elles revêtent un aspect spécial appelé Kármán.[13]

Il s'ensuit que le transfert de matière vers une telle électrode doit être fonction des valeurs Re, et avoir lieu à des valeurs Re supérieures à 60, selon un autre mécanisme qu'au cas de Re inférieur à 32.

L'épaisseur de la couche de diffusion, dans l'acceptation classique, doit être, dans les conditions du Re supérieur à 50(60), la même que celle de la couche hydrodynamique. Alors la chute de concentration doit se faire sur la même distance où la vitesse relative électrode-électrolyte varie de zéro à une vitesse quelconque.

---

[1] A. Eucken *Z. Electrochem.*, **38**, 341 (1932).

[2] P. Delahay, « New Instrumental Methods in Electrochemistry », chap. IX, Interscience Publishers Inc, New York, 1954.

[3] P. Delahay et C. W. Tobias, « Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering », IIe vol., Interscience Publishers Inc., New York, 1962, N. Ibl, p. 49–143.

[4] H. A. Laitinen et I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **45**, 1079 (1941) ; **45**, 1061 (1941).

[5] A. A. Wragg, *Electrochim. Acta*, **13**, 2159 (1968).

[6] J. C. Bazan et A. J. Ariva, *Electrochim. Acta*, **9**, 17 (1964).

[7] J. C. Bazan et A. J. Ariva, *Electrochim. Acta*, **9**, 667 (1964).

[8] T. K. Ross et A. A. Wragg, *Electrochim. Acta*, **10**, 1093 (1965).

[9] J. C. Bazan et A. J. Ariva, *Electrochim. Acta*, **10**, 1025 (1965).

[10] J. Jordan, R. A. Javich et W. E. Ranz, *J. Amer. Chem. Soc*, **80**, 3846 (1958).

[11] R. E. Sioda, Electrochim. Acta, **13**, 375 (1968).

[12] Rao. Budhakara, Rajn G. J. V. Jagannadha et Rao C. Venkata, *Indian J. Technol.*, **6** (2), 47 (1968), *Chem. Abstr*, **69**, 7848 r (1968).

[13] Bruno Eck « Technische Strömungslehre », 5 Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1957, p. 238–242.

Pour éviter les différences du point de vue hydrodynamique entre les divers points à la surface de l'électrode nous avons choisi une autre construction pour l'électrode rotative (fig. 1*b*).

Dans la figure 2 on observe la représentation graphique des valeurs des courants limites pour la réaction $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$, en fonction de Re. Les courants limites ont été déterminés polarographiquement en utilisant des électrodes tournantes (fig. 1 *b*) avec des valeurs différentes pour les caractéristiques constructives (R : 10 — 30 mm et d : 0,3—0,5 mm).

Aux valeurs de Re supérieures à 50 (60) la relation Re-courants limites devient linéaire.

Avec l'électrode habituellement utilisée on obtient la même valeur Re pour une valeur t/mn presque dix fois plus grande que pour l'électrode proposée par nous (sur l'électrode 1 *a*, pour le point le plus proche de l'axe). Par conséquent, pour l'électrode représentée sur la figure 1 *b*, la relation courant limite — t/mn devient linéaire aux valeurs des tours environ dix fois plus petites que pour l'électrode représentée sur la figure 1 *a* (en fonction des paramètres constructifs).

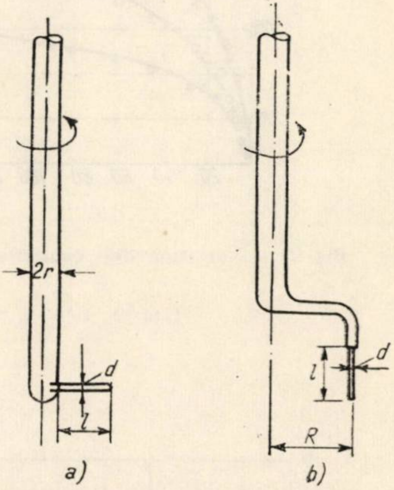


Fig. 1. — Electrodes rotatives. *a*, habituelle ; *b* proposée.

La présentation graphique de la variation du coefficient de transfert de masse, K (fig. 3) défini par la relation : $K = I_{lim}/nFAC$ [9,14] en fonction de Re montre encore plus éloquemment cette dépendance linéaire (I_{lim}, en Amp. ; A = la surface d'électrode en cm ^{2}; F = coulombs/mole ; n = le nombre d'électrons engagés dans la réaction d'électrode, et C = la concentration de la substance électroactive, mole/cm ^{3}).

Les coefficients du transfert de masse peuvent prendre des valeurs un peu plus élevées à cause des turbulences qui ne sont pas complètement annihilées au moment où l'électrode revient au point de départ après une rotation complète.

Pour mieux préciser la valeur Re pour laquelle la relation Re — — courant limite devient linéaire, nous avons utilisé aussi la méthode chronopotentiométrique.

---

[14] J. Jordan, *Analyt. Chem.*, **27**, 1708 (1955).

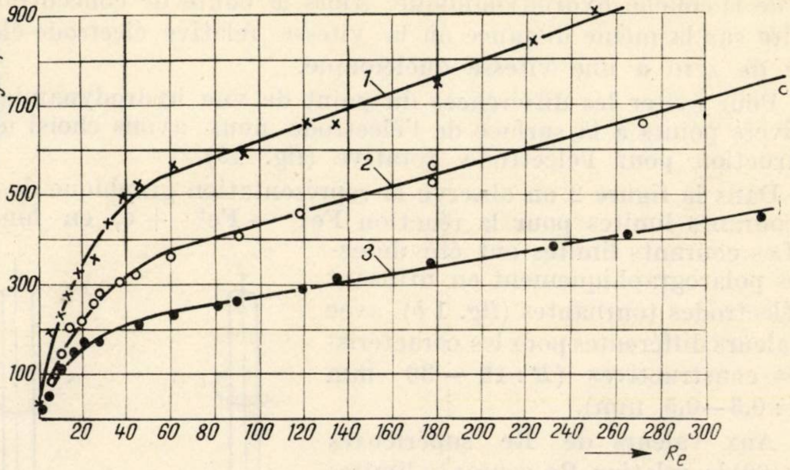


Fig. 2. — Variation des courants limites pour la réaction $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$, en fonction, de Re.

1, 10^{-3} N. Fe^{2+} ; *2*, 7.33 × 10^{-4} N. Fe^{2+} ; *3*, 4,89 × 10^{-4} N. Fe^{2+}

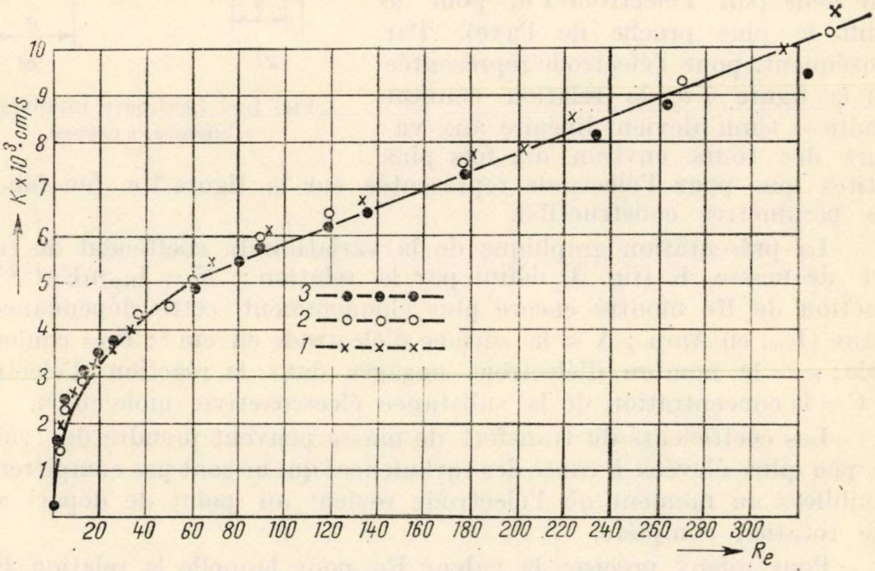


Fig. 3. — Présentation graphique de la variation du coefficient de transfert massique K, en fonction de Re.

1, 4,89 × 10^{-1} N. Fe^{2+} ; *2*, 7.33 × 10^{-1} N. Fe^{2+} ; *3*, 10.0 × 10^{-4} N. Fe^{2+}.

En choisissant les conditions expérimentales de façon que le temps de transition soit plus petit que le temps d'une rotation et synchronisant le démarrage de l'électrode et de l'enregistreur, les turbulences ne dérangent plus.

Pour la réaction $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ en milieu acide (H_2SO_4, 1N) dans tous les cas, pour des valeurs Re supérieures à 50(60), le temps de transition devient apparemment infini (fig. 4).

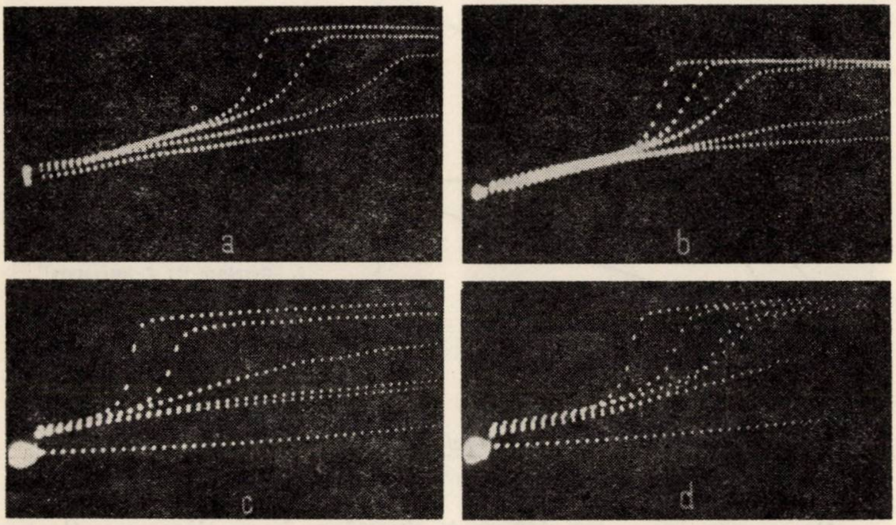


Fig. 4. — Variation du temps de transition avec la valeur Re, pour la réaction : $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$.

1, Electrode rotative fig. 4 *a* : $C_{Cu^{2+}} = 0.05$ N, $H_2SO_4 = 1N$; 45,2 mA/cm^2 ; Re = 0 ; 25 ; 42 et 50 ; fig. 4*b* : Re = 0 ; 25 ; 42 ; 50 et 82 ; 47,8 mA/cm^2(le reste comme *a*). *2*, Electrode vibratoire (15, 16) fig. 4*c* ; $C_{Cu^{2+}} = 0.1$ N ; $H_2SO_4 = 1N$; $\text{Ø}_{\text{électr.}} = 0{,}056$ cm ; 98,4 mA/cm^2 ; 50 Hz ; amplitude 0 ; 0,30 mm ; 0,45 mm 0.60 mm ; et 0,75 mm (Re = 0 ; 33,5 ; 50,4 ; 67 et 83,8 et aussi la ligne nulle) fig. 4 *d* : 20 Hz ; amplitude 0 ; 0,60 mm ; 0,75 mm ; 0,84 mm et 1 mm (Re = 0 ; 13,5 ; 33,5 ; 37,5 et 44,8 et aussi la ligne de zéro).

Les mêmes résultats ont été obtenus d'ailleurs avec l'électrode vibratoire [15,16] tel que l'on voit sur la figure 4.

Nous estimons que la vitesse relative électrode-électrolyte, habituellement utilisée, n'est pas un critère suffisant dans le transfert de matière aux électrodes en mouvement [11,17-19].

L'aspect des diagrammes courant limite — vitesse relative [17-19] électrode-électrolyte donné dans la littérature est différent (fig. 5), mais aux valeurs élevées de l'amplitude prise ici comme critère de la vitesse, la dépendance courant — amplitude devient linéaire.

---

[15] I. Rădoi, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 909 (1966).

[16] I. Rădoi, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 919 (1966).

[17] A. J. Lindsey, *J. Phys. Chem.*, **56**, 439 (1952).

[18] W. Dirscherl et O. Klaus, *Chem. Ing. Techn.*, **6**, 321 (1954).

[19] Gh. Facsko, Thèse, Bucarest, 1963.

On peut donc conclure qu'entre le courant limite et un paramètre quelconque P il a une relation : $I_{lim} = a + bP$.

D'après les figures 2 et 3, on peut affirmer que le paramètre P a la valeur Re.

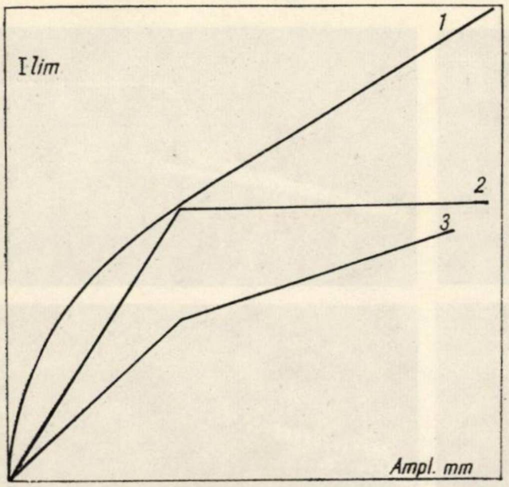


Fig. 5. — L'aspect des diagrammes courant limite — vitesse relative électrode-électrolyte d'après la littérature.

1, littérature [18]; *2*, littérature[17]; *3*, littérature [19].

En conclusion, pour définir le transfert de matière aux électrodes cylindriques en mouvement, la vitesse relative électrode — électrolyte n'est pas suffisante. Le transfert de matière dans ce cas doit être exprimé en fonction des valeurs Re.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 9–11 (1971)

IR INTEGRATED ABSORPTION INTENSITY OF THE ν_3 VIBRATION BAND OF CARBON DISULFIDE IN SOLUTION

SIMONA BĂDILESCU

Research Department, Petrochemical Works Piteşti, Piteşti, Romania

Recived June 19, 1970

The integrated intensity of the ν_3 vibration band of carbon disulfide, in chloroform and carbon tetrachloride solution was determined. The type of molecular interactions in the CS_2-CHCl_3 and CS_2-CCl_4 systems, has been discussed pointing out the importance of the short range collisional peripheral interactions in the integrated intensity variations.

INTRODUCTION

The integrated intensity of the IR absorption band corresponding to the ν_3 asymmetrical stretching vibration of carbon disulfide has been thoroughly studied, [1-9] as both the shape and intensity of the ν_3 band as well as the dielectric characteristics of the molecule allow for an easy processing of the experimental data. Nevertheless, the results reported by various workers are not conclusive, especially as regards the integrated intensity of the ν_3 band of CS_2 in solutions [2,5-7] and the use of those data becomes uncertain.

In connection with our studies in the field of simultaneous vibrational transitions in liquid mixtures, we carried out further measurements of integrated intensity of the ν_3 vibration band of carbon disulfide in solutions, and in this paper we wish to report the results obtained. The integrated intensity of ν_3 vibration of CS_2 in CCl_4 solution was reinvestigated and, in addition, the unreported value of the integrated intensity of the ν_3 band of carbon disulfide in chloroform solution was also obtained.

[1] J. Jacob and J. P. Benaich, *J. Chim. phys.*, **64**, 1282 (1967).

[2] D. Z. Robinson, *J. Chem. Phys.*, **19**, 881 (1951).

[3] R. Kiyama and K. Ozawa, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **25**, 40 (1955).

[4] D. C. Mc. Kean, H. J. Callomon and H. W. Thompson, *J. Chem. Phys.*, **20**, 520 (1952)

[5] O. F. Kalman and J. C. Decius, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1919 (1961).

[6] E. E. Ferguson and R. E. Kagarise, *J. Chem. Phys.*, **31**, 236 (1959).

[7] P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1146 (1959).

[8] H. Yamada and W. Person, *J. Chem. Phys.*, **40**, 305 (1964).

[9] A. V. Iogansen, E. V. Broun and G. D. Litovchenko, *Optika i Spektroskopija*, **18**, 38 (1965).

RESULTS AND DISCUSSIONS

The measurements were carried out with a Carl Zeiss-Jena, Model UR-10, double beam spectrophotometer, with the spectral slit of 7.2 cm^{-1} at the wave number of 1515 cm^{-1}.

The materials used were of adequate purity, and the concentrations of carbon disulfide in CCl_4 and $CHCl_3$, respectively, ranged from 1.6 to 5.0×10^{-5} moles/cc., and the layer thickness from 0.8 to 2.5 to 10^{-2} cm.

The bands areas were obtained by planimetry, and for the determination of the integrated intensity of bands it was used the Bourgin extrapolation method, [10] which is adequate for the spectrophotometers with the transmission scan of bands.[11] The calculated wing corrections were of about 9 % and the errors of the determinations of integrated intensities were approximately 10 %, i.e. within allowed limits.[12]

For the calculation of the ratio between the integrated intensity of the ν_3 vibration of CS_2 in solution (A_{sol}) and the integrated intensity of the same band of CS_2 in gaseous state (A_g), the value of 5.67×10^7 cm. $mole^{-1}$ was used for A_g, as being unanimously accepted. [4] The refractive index values were taken from the paper of Jaffe and Kimel. [13]

The results of the measurements, as well as the comparison of the A_{sol}/A_g values obtained with the corresponding values calculated by means of the relations reported by Person and Hall [14] and Buckingham, [15,16] are given in table 1.

Table 1

Integrated intensity of the ν_3 vibration band of carbon disulfide in solution

Solvent	Integrated intensity $A.10^{-7}$ cm. $.mole^{-1}$	A_{sol}/A_g		
		Found	Calculated	
Carbon tetrachloride	5	0.88	1.38^{+}	1.30^{++}
Chloroform	7	1.23	1.35^{+}	1.28^{++}

+ Calculated according the Person and Hall equation.[14]

++ Calculated according the Buckingham equation.[15,16]

The integrated intensity of the ν_3 (CS_2) band in chloroform solution was found to be 7×10^7 $cm.mole^{-1}$, but in carbon tetrachloride solution it is equal to 5×10^7 $cm \cdot mole^{-1}$, a value slightly smaller than reported by other workers [1,5,6]

---

[10] D. G. Bourgin, *Phys. Rev.*, **29**, 794 (1927); *Phys. Rev.*, **32**, 237 (1928).

[11] R. Bacaloglu and S. Bădilescu, *Studii și Cercetări Chim.*, Acad. R.P.R., **15**, 281 (1967).

[12] O. Nillius, *Abhandl. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Mat. Phys. Techn.*, **1964**, 45.

[13] H. J. Jaffe and S. Kimel, *J. Chem. Phys.*, **25**, 374 (1956).

[14] W. Person and L. C. Hall, *Spectrochim. Acta*, **20**, 771 (1964).

[15] A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, **A 248**, 169 (1958).

[16] A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, **A 255**, 32, (1960).

In the case of carbon disulfide in chloroform solution, the A_{sol}/A_g ratio, shows a better concordance with the calculated A_{sol}/A_g values, than in the case of the CS_2 in carbon tetrachloride solution. This fact is not surprising if we consider the observations reported by Iogansen *et al.*[9] who showed that in the particular cases of very intense bands, the A_{sol}/A_g ratio does not vary practically in nonpolar solvents. A possible explanation of this phenomenon would be the fact that following a particularly strong interaction between the carbon disulfide molecule and the wave field, the molecular interactions appear as being short range peripheral interactions, exclusively. They are rendered evident by the simultaneous vibrational transitions of weak intensity [17] caused by weakly induced dipoles, which are compensated to a great extent by the high formation probability of symmetrical groups of molecules.

There is a somehow different situation in the case of he carbon disulfide in chloroform solution. Now, in the collision complexes arising from CS_2 and $CHCl_3$ pairs of molecules, both $C = S$ and $C-H$ bonds are arranged in line, and the corresponding ν_3 (CS_2) and ν_1 ($CHCl_3$) vibrations, interact simultaneously with the wave field. As a result, the change in the $C = S$ bond charge distribution and, implicitly, the increase of the corresponding dipole moment gradient, lead to a band of increased intensity. It is necessary to note here, that by the redistribution of the charge throughout the CS_2 molecule, a substantial change of the molecular $CS_2 - CHCl_3$ group occurs, in such a way, that the compensation of the induced dipoles becomes unattainable. The effect is rendered evident in the simultaneous vibrational transitions of high intensity. [17,18]

In accord with our assumption are also the results reported by Jacob and Benaich [1] for the integrated intensity of the ν_3 band of carbon disulfide in bromoform solution. They found for the A_{sol}/A_g ratio the value of 1.41, that is very closely in accordance with the calculated value of 1.42, and the $CS_2 - CHBr_3$ system is quite similar to the $CS_2 - CHCl_3$ system studied in this work.

Our observations are in agreement with the recent papers of Cunliffe-Jones [19] concerning the frequency shifts of the stretching vibrations of some nonpolar molecules in solutions, and support the assumption that, in the case of nonpolar solvents, the long range type of interaction of the reaction field pattern has no significant role.

Further studies in this field are in progress, and a paper concerning the influence of the simultaneous vibrational transitions on the integrated intensity values is in preparation.

---

[17] F. N. Hooge, Thesis, Amsterdam, 1956.

[18] S. Bădilescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1297 (1968).

[19] D. B. Cunliffe-Jones, *Spectrochim. Acta*, **A**, **25**, 779 (1969).

In the case of carbon disulfide in chloroform solution, the A_{ν_3}/A ratio shows a better concordance with the calculated A_{ν_3}/A values than in the case of the CS_2 in carbon tetrachloride solution. This fact is not surprising if we consider the observations reported by Bulanin et al.[7] who showed that in the particular cases of very intense bands, the A_i/A_j ratio does not vary practically in nonpolar solvents. A possible explanation of this phenomenon would be the fact that following a particularly strong interaction between the carbon disulfide molecule and the wave field, the molecular interactions appear as being short range peripheral interactions, predominantly. They are rendered evident by the simultaneous vibrational transitions of weak intensity caused by strongly induced dipoles, which are compensated to a great extent by the high formation probability of centrosymmetrical groups of molecules.

There is a somewhat different situation in the case of the carbon disulfide in chloroform solution. Here, in the collision complexes formed from CS_2 and $CHCl_3$ pairs of molecules, both C = S and C – H bonds are arranged in line, and the corresponding ν_3 (CS_2) and ν_1 ($CHCl_3$) vibrations interact simultaneously with the wave field. As a result, the change in the C = S bond charge distribution and, implicitly, the increase of the corresponding dipole moment gradient, lead to a band of increased intensity. It is necessary to note here that by the redistribution of the charge throughout the CS_2 molecule, a substantial change of the molecular CS_2 – $CHCl_3$ group occurs, in such a way that the compensation of the induced dipoles becomes impossible. The effect is rendered evident in the simultaneous vibrational transitions of high intensity.[8]

In accord with our assumption are also the results reported by Jacob and Benard[9] for the integrated intensity of the ν_3 band of carbon disulfide in bromoform solution. They found for the A_{ν_3}/A ratio the value of 1.41, that is very closely in accordance with the calculated value of 1.42, and the CS_2 – $CHBr_3$ system is quite similar to the CS_2 – $CHCl_3$ system studied in this work.

Our observations are in agreement with the recent papers of [illegible] Jones[10] concerning the frequency shifts of the stretching vibrations of some nonpolar molecules in solutions, and support the assumption that, in the case of nonpolar solvents, the long range type of interaction of the reaction field pattern has no significant role.

Further studies in this field are in progress, and a paper concerning the influence of the simultaneous vibrational transitions on the integrated intensity values is in preparation.

---

[8] [illegible]

[9] [illegible]

[10] [illegible]

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 13–20 (1971)

ESTIMATING RELATIONS FOR COORDINATION NUMBERS OF LIQUIDS

MARILENA ŞERBAN

Physical Chemistry Department, Bucharest University, Bd. Republicii 13

Received December 29, 1969

The proposed relations for estimating the coordination numbers of monoatomic liquids, near their melting points, are tested. The comparison of the results with experimental data leads to the conclusion that Eyring and co-workers' relation gives the most reliable results; it also presents the advantage of being simple.

The experimental difficulties met with in the coordination number measurements in liquids account for the limited number of such data, known up to now. These, generally, consist in values corresponding to a temperature in close vicinity to their melting points and, particularly, to monoatomic liquids. For some of these liquids only one value is known and for most of those for which more values are known, these are different; moreover, there are still some more liquids for which no investigation has ever been made.

That is why, a tendency to obtain some relations for evaluating the coordination numbers, depending on more or less measurable characteristic magnitudes, has appeared.

In this paper are presented and discussed the relations proposed by Filipov [1], Golik and Cholpan, [2] Eyring and co-workers, [3] Halilov, [4] Panchenkov and Erchenkov, [5] and Bagdasaryan [6].

The relation:

$$Z_{1,2} = \frac{16 - A\times 13.2 \pm \sqrt{|(A\times 13.2 - 16)^2 - 1.6A(88 - 76A)|}}{0.8\ A} \qquad (1)$$

was deduced by Filipov [1] to estimate the coordination numbers for metals, as they were melting. In this equation, $A = \frac{4}{3}\pi N \frac{r^3}{V_0}$, where r represents the atomic radius in the solid metal and V_0, its atomic volume at OK, obtained by extrapolating the liquid metal volumes.

---

[1] E. S. Filipov, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chern. Met.*, **8**, 103 (1965).

[2] O. Z. Golik and P. P. Cholpan, *Ukrain. fiz. Zhur.*, **7**, 559 (1962).

[3] H. Eyring and T. Ree, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **47**, 526 (1961).

[4] H. M. Halilov, *Ukrain. fiz. Zhur.*, **7**, 882 (1962).

[5] G. M. Panchenkov and V. V. Erchenkov, *Zhur. fiz. Khim.*, **36**, 869 (1962).

[6] S. S. Bagdasaryan, *Zhur. fiz. Khim.*, **38**, 1816 (1964).

As seen in table 1, 4th column, where the author's values are entered, the eq. (1) raises the question of choosing one of the two existing square roots. If one of them is greater than 12, it will be neglected; on the contrary, the author suggests to take into account the $\Delta d/\Delta T$ values (d is the liquid metal density), extrapolated at OK, which form two groups, according to 12 and 8 coordination numbers.

In the 5th column there are Golik and Cholpan's evaluated values, [2] corresponding to the relation:

$$Z = AR^3 \frac{d}{M} - B \qquad (2)$$

Here, M is atomic mass, d and R are the density and the interatomic distance of the liquid substances, measured at the indicated temperatures, while A and B are two constants equal to 6.2 and respectively 2.5.

Eyring and co-workers [3] proposed for estimating the coordination number of a liquid the following relation:

$$Z = \gamma \frac{V_S}{V_L} \qquad (3)$$

γ, the coordination number of the liquid, while melting, is assumed to be equal to 12; V_S and V_L are the molar volumes of the solid and liquid states of the substance, at its melting point.

The coordination number Z enters the viscosity coefficient relation, deduced by these authors from their significant theory for liquids; as, for Ar, the calculated value from eq. (3) is identical with that derived from the viscosity data, the authors use the latter possibility of evaluation for all the other cases they studied.

In the last column of the table 1 are given the values we calculated by means of the eq. (3), in which V_S was substituted for the volume values which each substance would possess if in the solid state it would have the most compact structure. Consequently, these values belong to a hypothetical volume, $V_S^{(12)}$. Thus, the eq. (3) assumes that liquids, at their melting points, have structures with the most packed lattice consisting of holes, too.

The density of such a lattice is given just by the ratio between the hypothetical atomic volume of the solid substance and the atomic volume of the corresponding liquid. Both these volumes are estimated by the extrapolation of the solid and liquid volumes to the temperatures given in the table, which are somewhat higher than the corresponding melting temperatures.

The correlations between the hypothetical and the real volumes of the three crystal lattice structures, indicated for each element, are the following:

$V_S^{(12)} = V_S^{(\mathrm{real})}$ for f.c.cub. and c.p.hex. structures,

$V_S^{(12)} = 0.92\ V_S^{(\mathrm{real})}$ for c.b.cub. structure,

and

$V_S^{(12)} = 0.46\ V_S^{(\mathrm{real})}$ for diamond structure.

These are true if interatomic distances, a, do not change with the type of the packing.

The interatomic distance measurements within noble gases and metals, immediately after melting, show that almost all elements in table 1 satisfy this condition.

Since Sn is an exception, it will be taken into account that in the relation:

$$V_S^{(12)} = 0.46 \left[\frac{a^{(12)}}{a^{(4)}}\right]^3 V_S^{(\mathrm{real})},$$

$a^{(4)} = a_s = 2.80$ Å [7,8] and $a^{(12)} = 3.16$ Å [7]; the latter value, estimated by Goldschmidt for the coordination number 12, is found again in liquid Sn, in the vicinity of the melting point. [9] It follows that: $a^{(12)} = a_L$.

For Zn and Cd, the existing data led us to three calculation possibilities. The first two are based on the indication [20] according to which these elements, when solid, have deformed closed packed hexagonal lattices. Consequently, the distances between the coplanar atoms (2.64 Å for Zn and 2.96 Å for Cd) are different from those between atoms within adjacent planes (2.94 Å for Zn and 3.30 Å for Cd). On the other hand, 2.75 Å and 3.04 Å, the values calculated by Goldschmidt if they would have the most compact structures, are the same with those of their melts.

---

[7] J. R. PARTINGTON, "An Advanced Treatise on Physical Chemistry", vol. III, Longmans, Green and Co., London-NewYork–Toronto, 1952, p. 138.

[8] "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Special Publication No. 11, London, 1958, p. S3–11.

[9] H. RICHTER and D. HANDTMANN, *Z. Physik*, **181**, 206 (1964).

[10] N. S. GINGRICH and C. W. TOMPSON, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2398 (1962).

[11] C. N. J. WAGNER, H. OCKEN and M. L. JOSHI, *Z. Naturforsh.*, **20a**, 325 (1965).

[12] P. J. BLACK and J. A. CUNDALL, *Acta Cryst.*, **19**, 807 (1965).

[13] YA. I. DUTCHAK, *Ukrain. fiz. Zhur.*, **5**, 94 (1960).

[14] P. C. SHARCAH and G. P. SMITH, *J. Chem. Phys.*, **21**, 228 (1953).

[15] S. WOERNER, S. STEEB and R. HEZEL, *Z. Metallk.*, **56**, 682 (1956).

[16] S. STEEB, *Z. Metallk.*, **52**, 422 (1961).

[17] N. S. GINGRICH and LE ROY HEATON, *J. Chem. Phys.*, **34**, 873 (1961).

[18] H. RUPPERSBERG and H. J. SEEMANN, *Z. Naturforsch.*, **21a**, 820 (1966).

[19] E. WACHTEL and G. URBAIN, *Compt. rend.*, **255**, 2382 (1962).

[20] R. W. G. WYCKOFF, "Crystal Structure", vol. 1, 1948, chap. II, tab. II.

Table 1

Coordination numbers of some monoatomic liquids estimated from the relation (1), (2) and (3), near their melting points.

Element	T K	$Z_{\text{exp.}}$	$Z_{\text{eq}(1)}$		$Z_{\text{eq}(2)}$	$Z^{+}_{\text{eq}(3)}$
Ar(cub., f.c.)	84.25	10.5 [10]	—	—	9.2	10.7
Kr(cub., f.c.)	117	8.5*	—	—	9.4	10.0
Xe(cub., f.c.)	163	9.4*	—	—	10.2	10.3
Cu(cub., f.c.)	1 398	11.5[11]	13.6	6.8	—	11.4
Ag(cub.,f.c.)	1 323	11.5[11]	12.9	8.4	—	11.2
Al (cub., f.c.)	973	9.8 and 11[12]; 10.6*; 10.8**	10.5	9.1	11.4	11.1
Pb(cub., f.c.)	623	11.0[13]; 9.4[14]	13.6	6.8	10.2	11.5
Mg(hex., c.p.)	950	10[15]	11.6	8.3	—	11.4
Zn(hex., c.p.)	733	10.8***	12.8	8.5	—	10.9; 8.9; 11.4
Cd(hex., c.p.)	623	8.3***	9.8	7.5	10.2	10.5; 8.6; 11.4
Na(cub., b.c.)	373	9−9.5[17]	7.8	4	12.0	10.8
K(cub., b.c.)	338	9−9.5[17]	9.1	10.5	10.8	10.8
Feδ(cub.,b.c.)	⩾m.p. 1873−1973	8.2[18] 12−10[19]	6.7	19.7	—	10.7(m.p.)
Sn(dia.)	523 608	10*; 10.9*** 8.5[11]	6.6	26	9.5	9.5

* Values quoted in [2]

** Values quoted in [1]

*** Values quoted in [16]

+ The volume data used in obtaining the numbers of the column are the following :

Ar:	$V_S^{(\text{real})} = 28.250\ \text{cm}^3$,	$V_L = 25.105\ \text{cm}^3$	Kr:	$V_S^{(\text{real})} = 28.460\ \text{cm}^3$,	$V_L = 34.233\ \text{cm}^3$;
Xe:	38.125	44.363	Cu:	7.543	7.945 ;
Ag:	10.96	11.70	Al:	10.533	11.428 ;
Pb:	18.793	19.590	Mg:	14.748	15.430 ;
Zn:	9.572	10.042	Cd:	13.402	14.069 ;
Na:	24.135	24.780	K:	45.97	47.20 ;
Feδ:	7.719 from $\Delta V_m = 2.7\%$	and $V_L = 7.935\ \text{cm}^3$;			
Sn:	20.680	17.173			

First, we may admit of closed packed hexagonal lattices, in which a_s represents a mean between the two mentioned interatomic distances. As $a_s \neq a_L$,

$$V_S^{(12)} = \left[\frac{a_L}{a_S}\right]^3 V_S^{(\text{real})}$$

Referring to another data, [7,8] which consist in only one value both for the distance between Zn atoms (2.66 Å) as for that between Cd atoms (2.98 Å), it may be observed their identity with the values said to belong to the coplanar atom distances. We could then assume that solid Zn and Cd have hexagonal lattices and that again $a_s \neq a_L$. In this case,

$$Z = 12 \times 0.71 \left[\frac{a_L}{a_S}\right]^3 \frac{V_S^{(\text{real})}}{V_L}$$

The third possibility leaves aside the first data [20]; hence, assuming that Zn and Cd have closed packed hexagonal lattice structure and that the differences between $a_S^{7,8}$ and a_L are due to experimental errors, result the last values, identical with that evaluated similarly for Mg.

The result for Fe confirms that its melt has a more compact structure than the allotropic state δ, existing in the vicinity of the melting temperature.[19,21] Nearly identical with the number given in the table, 10.6 was obtained with $V_S = 7.595$ cm^3, which was extrapolated from the volume data of the allotropic state α, providing $a_L = a_S$; but, if we take into account that[18,20] $(a_L/a_S)^3 = (2.52/2.48)^3$, the coordination number of liquid Fe becomes 11.1. The proper coordination number of Fe will be indicated when the calculation with the corresponding data of the allotropic state γ will be also done (all these attempts should lead to the same result).

The coordination numbers of all the other substances, which were not discussed up to now, may be corrected by their multiplication by the corresponding ratio $(a_L/a_S)^3$ which, generally, is slightly different from the unit. We thought, however, that these ratios are all equal to one, as we are not sure that their differences are due to experimental errors.

Relation (3) may be also used in the investigation of the temperature dependence of the liquid coordination number, if we are able to estimate $V_S^{(12)}/V_L$ and, eventually $(a_L/a_S)^3$ ratios at the desired temperatures.

The necessary knowledge of the coordination numbers of the liquids at different temperatures, for the study of the dependence on temperature of the viscosity and diffusion coefficients, led to the elaboration of two relations, which will be checked in what follows.

Halilov[4] deduced the following relation for the number of the neighbours of a molecule in a simple liquid or for the number of the molecules within a molecular group in an associated liquid :

$$Z = Z_0 \sqrt[3]{\frac{T_0}{T}\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2} \tag{4}$$

Here, T_0 represents the melting temperature of the liquid, while ρ_0 and Z_0, its density and coordination number at this temperature.

Panchenkov and Erchenkov[5], had initially suggested a linear dependence such as :

$$Z = \alpha\ (T_{\mathrm{cr}} - T) \tag{5}$$

The proportionality constant α is determined provided that at the melting point, Z would be equal to the coordination number of the given substance, in solid state. Equation (5) provides for the linear

---

[21] A. A. Vertmann, A. M. Samarin and E. S. Filipov, *Doklady Acad. Nauk S.S.S.R.* 155, 523 (1964).

lowering of the liquid coordination number and for its vanishing, when the temperature reaches its critical value. Later on, the authors suggested a more complex dependence, which shall be further dealt with.

We mention finally relation:

$$Z = Z_e \{2 \ \exp [-(T - T_e)/(2T_{cr} - T)] - 1\}, \tag{6}$$

deduced by Bagdasaryan [6] based on his structural model for the liquid state. Z_e is the coordination number corresponding to the crystallization-melting temperature, T_e. The author applied this relation to hydrocarbons, assuming $Z_e = 12$.

Our attempts to calculate the coordination numbers with the relation (4), (5) and (6), for the liquids given in table 1, at the indicated temperatures, led to the following conclusions: the substitution of the coordination number corresponding to the melting point for those values which are characteristic of their solid state is in the case of Na, K, and Sn inadequate, since, experimentally, their coordination numbers increase, while, according to these relations, they decrease. On the other hand, assuming that all liquids had at their melting points coordination number 12 we have obtained numbers slightly smaller than 12; they are in all cases greater than the experimental values.

Considering these conclusions and comparing data in table 1, we may say that relation (3) gives the most reliable results.

The validity of this relation may also be proved by studying the temperature variation of the liquid coordination numbers for Ar and Kr, the only elements for which the experimental data are known. Let us consider the values given in the second column of table 2, which were estimated by us with eq. (3), providing that the ratio a_L/a_S is constantly equal to one. It may be seen that, besides the accurate value obtained at the temperature near melting, this relation provides for such a temperature dependence, that the value corresponding to the critical one is also experimentally confirmed (4.6 at $T = 144.1$ K). Similarly the coordination number of Kr at its critical temperature is 3.9, while the experimental value is 4.0 For Xe the relation (3) provides for the critical coordination number 4.2.

Table 2

Coordination numbers of liquid Ar*

T K	$Z_{eq(3)}$	$Z_{eq(4)}$	$Z_{eq(5)}$	$Z_{eq(6)}$
84.00(m.p.)	—	—	—	—
84.25	10.7	10.5(exp.) ; 12	10.5(exp) ; 12	10.5(exp) ; 12
75.80	10.6	10.4	10.3	10.3
86.25	10.6	10.3	10.2	10.3
86.90	10.5	10.3	10.1	10.2
83.30(b.p.)	10.5	10.3	10.0	10.2
151.00(cr.p.)	4.2	4.5 ; 5.1	0 ; 0	3.0 ; 3.4

* The data used for calculations are the following:

V_L (cm^3): 28.25; 28.50; 28.59; 28.69; 28.73; $\rho_{cr} = 0.531$ g/cm^3

V_S (cm^3): 25.105; 25.139; 25.145; 25.160; 25.168; 26.450

Table 3

Coordination numbers of liquid Al**

T K	$Z_{eq(3)}$	$Z_{eq(4)}$	$Z_{eq(5)}$	$Z_{eq(6)}$
933.1(m.p.)	—	—	—	—
973.1	11.1	10.8(exp) ; 11.8	10.8(exp) ; 11.9	10.8 (exp) ; 11.9
1 073.1	11.0	10.4	10.6	10.7
1 173.1	10.9	10.0	10.5	10.5
1 853.1	10.6	8.1	9.4	9.5
2 773.1(b.p.)	10.2	6.6	8.1	8.1

** The data used for calculations are the following :

V_L (cm^3) : 11.428 ; 11.575 ; 11.726 ; 12.750 ; 14.130

V_S (cm^3) : 10.533 ; 10.614 ; 10.695 ; 11.245 ; 11.990

T_{cr} = 8145 K (this value is the mean between 7740 [22] and 8550 [23])

The other three columns of table 2 give the numbers estimated with eq. (4), (5) and (6), in which we assumed that Z_0, Z (for α estimation) and Z_e have the experimental value indicated in table 1, while T_0, T and T_e agree with that value at which the measurement had been done (the neighbouring melting and critical temperatures are the only ones for which the numbers calculated with Z_0, Z and Z_e equal at melting point to 12 are given). It may be easily seen that also at the critical temperature these relations are less satisfactory.

On plotting the dependence on temperature of the coordination number estimated for liquid Ar, as provided for by eq. (3), it may be seen that at melting and critical temperature Z sharply varies ; these variations were also noticed by Panchenkov and Erchenkov [24], who suggested another dependence, different from that in eq. (5) :

$$Z = \frac{V_0}{V}\left\{(Z_0 + 1) + \left[(Z_{cr} + 1)\frac{V_{cr}}{V_0} - (Z_0 + 1)\right]\frac{T}{T_{cr}}\right\} - 1 \qquad (7)$$

In this relation V, V_{cr} and V_0 represent respectively the liquid volumes at a temperature T, at critical temperature T_{cr} and at OK, while Z, Z_{cr} and Z_0, the coordination numbers at these temperatures. The relation proves to be true for Kr and Xe (not for Ar) but the knowledge of the critical data makes it less useful than relation (3).

---

[22] I. Z. Kopp, *Zhur. fiz. Khim.*, **41**, 1474 (1967).

[23] A. V. Grosse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 147 (1962).

[24] G. M. Panchenkov and V. V. Erchenkov, *Vestnik Mosk. Univ., Ser. II Khim.* **19**, 20 (1964).

Consequently, finding out that relations (4), (5) and (6) are less satisfactory at the limits of the range marked by T_{cr} and by a neighbouring melting temperature, we have to notice if they provide an accurate temperature dependence in a more limited range, like that between the melting and boiling temperatures. If, for Ar, all the four relations give the same values, for Al(table 3), whose range is much wider, none of the equations (4), (5) or (6) provide the dependence proper to relation(3).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 21–24 (1971)

ON THE GAS ADSORPTION ON SPINEL FERRITES

T. CHIRULESCU

Institute of Physical Chemistry, Bucharest, str. Dumbrava Roşie 23

Received August 10, 1970

The volume-magnetization isotherm in the case of the gas adsorption on a ferrite of spinel structure is derived. A particular case of the transformation $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma - Fe_2O_3$ is studied and the results are compared with those of the other authors. The octahedral distribution of the cation vacancies is also confirmed.

1. INTRODUCTION

In the last ten years people became more and more interested in the catalytic properties of the magnetic oxides. The correlation between the chemical reactivity and the electronic structure of these oxides was intensively studied.[1]

In some previous papers, the effect of the gas adsorption on the magnetization of finely divided spinel ferrites has been evinced.[2] In this note, the volume-magnetization isotherm will be derived and applied to the limiting case of the transformation $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma - Fe_2O_3$.

2. VOLUME-MAGNETIZATION ISOTHERM

Parravano states that during the acceptor gas adsorption (O_2, CO_2, H_2O_2, N_2O) on the spinel surface, this surface is covered with molecular oxygen in the following way[3]:

$$\text{Spinel surface} + \text{oxygen donor} \rightarrow \text{oxidized adsorption layer} + \\ + \text{surface defects} + \text{oxygen acceptor} \quad (1)$$

In the case of the donor gas (H_2, CO) adsorption, the reaction (1) takes place from right to left.

---

[1] J. L. Kuchaev and G. K. Boreskov, in *Problemy Kinetiki i Kataliza, Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **10**, 108 (1960); G. Simkovich and C. Wagner, *J. Catalysis*, **1**, 521 (1962); H. Kobayashi and C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1609 (1957); R. G. Squires and G. Parravano, *J. Catalysis*, **2**, 324 (1963).

[2] T. Chirulescu and E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1295 (1967); **13**, 1577 (1968); **15**, 67 (1970).

[3] G. Parravano, "Fourth International Congress on Catalysis", Moscow, 1968, paper no. 11.

Let us see which is the fractional variation in the magnetization of the spinel ferrite after reaction (1). We consider a sample formed of very small particles with the same size. Let μ be the magnetic moment of a particle before adsorption and $\mu' = \mu + \Delta\mu$, after adsorption. By assuming that the sample particles show a collective paramagnetism behaviour, [4, 5] and therefore the magnetization of this system obeys the Langevin's law $M/M_s = \mathrm{cth}\,\mu H/kT - kT/\mu H$, the fractional variation in the magnetization will be in the low field approximation:

$$\frac{\Delta M}{M} = \left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + 2\,\frac{\Delta\mu}{\mu} \tag{2}$$

Therefore, the derivation of the volume-magnetization isotherm in the case of the reaction (1) is conditioned by the knowledge of the initial and final magnetic moment of the particles. To this end, let us consider a particle consisting of n molecules of inverse spinel $\mathrm{Me}^{3+}_{8n}[\mathrm{Me}^{2+}_{3n}\,\mathrm{Me}^{3+}_{8n}]\mathrm{O}^{2-}_{32n}$ and let us assume that in reaction (1) only cation vacancies are involved as surface defects. [6] The chemisorption of $\frac{m}{2}\,\mathrm{O}_2$ molecules induces in the considered adsorbed layer cation vacancies which may be distributed as follows:

a) only in the tetrahedral sites A,
b) only in the octahedral sites B,
c) both in sites A and B.

Corresponding to these three distributions, the structure of the spinel layer involved in adsorption is [7]:

$$\mathrm{Me}^{3+}_{8n-m/2}\,\square_{3m/4}\,[\mathrm{Me}^{2+}_{3n-2m}\,\mathrm{Me}^{3+}_{3n+5m/2}]\,\mathrm{O}^{2-}_{32n+m} \tag{3a}$$

$$\mathrm{Me}^{3+}_{8n+m/4}\,[\mathrm{Me}^{2+}_{3n-2n}\,\mathrm{Me}^{3+}_{3n+7m/4}\,\square_{3m/4}]\,\mathrm{O}^{2-}_{32n+m} \tag{3b}$$

$$\mathrm{Me}^{3+}_{8n}\,\square_{m/4}\,[\mathrm{Me}^{2+}_{3n-2n}\,\mathrm{Me}^{3+}_{3n-2m}\,\square_{m/2}]\,\mathrm{O}^{2-}_{32n+m} \tag{3c}$$

where Me^{2+} represents a divalent cation, Me^{3+} a trivalent cation and $\square$ a cation vacancy.

To calculate magnetic moment before and after adsorption we shall refer to Néel's relation [8]:

$$\mu = \mu_B - \mu_A \qquad (\beta) \tag{4}$$

where μ_A is the magnetic moment of the sublattice A, μ_B of the sublattice B, and β is the Bohr magneton. In this case, the magnetic moment of the ferrite particle before oxygen adsorption will be:

$$\mu = 8nM^{2+} \qquad (\beta) \tag{5}$$

---

[4] I. S. Jacobs and C. P. Bean, in "Magnetism", G. T. Rado and H. Suhl, eds., Academic Press, New York and London, 1963, vol. 3, p. 271.

[5] T. Chirulescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.S.R.*, **16**, 789 (1968).

[6] G. Hägg, *Z. phys. Chem.*, **29B**, 95 (1935).

[7] G. Fagherazzi, *Chimica e Industria*, **47**, 751 (1965).

[8] L. Néel, *Ann. Physique*, **3**, 137 (1948).

where M^{2+} is the saturation moment of the divalent cation Me^{2+}. Similarly, the magnetic moments after adsorption, derived from eqs. (3a), (3b) and (3c) are:

$$\mu' = (8n - 2m)\,M^{2+} + 3mM^{3+} \quad (\beta) \qquad (6a)$$

$$\mu' = (8n - 2m)\,M^{2+} + 3/2\cdot mM^{3+} \quad (\beta) \qquad (6b)$$

$$\mu' = (8n - 2m)\,M^{2+} + 2mM^{3+} \quad (\beta) \qquad (6c)$$

where M^{3+} is the saturation magnetic moment of the trivalent cation Me^{3+}. Taking into account eqs. (2), (5), (6a), (6b) and (6c), we can write the following expressions for the volume-magnetization isotherms corresponding to the three distributions of the cation vacancies:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{4}\,\frac{m}{n}\,\frac{3M^{3+} - 2M^{2+}}{M^{2+}} + \frac{1}{64}\,\frac{m^2}{n^2}\left(\frac{3M^{3+} - 2M^{2+}}{M^{2+}}\right)^2 \qquad (7a)$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{4}\,\frac{m}{n}\,\frac{1\cdot 5M^{3+} - 2M^{2+}}{M^{2+}} + \frac{1}{64}\,\frac{m^2}{n^2}\left(\frac{1.5M^{3+} - 2M^{2+}}{M^{2+}}\right)^2 \qquad (7b)$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{2}\,\frac{m}{n}\,\frac{M^{3+} - M^{2+}}{M^{2+}} + \frac{1}{16}\,\frac{m^2}{n^2}\left(\frac{M^{3+} - 2M^{2+}}{M^{2+}}\right)^2 \qquad (7c)$$

As m is the number of the adsorbed oxygen atoms, it is proportional to the amount of gas retained on the surface.

The inspection of the volume-magnetization isotherms leads to the following remarks:

1) each isotherm consists of two terms: one square, and the other linear in m. For a small amount of gas, the isotherms may be approximated by straight lines, the slopes of which vary inversely to the particle size n,

2) in the expressions of the isotherm the temperature does not appear explicitly, but through the saturation moments (M^{2+} and M^{3+}),

3) Eq. (2) and therefore eqs. (7a), (7b) and (7c) are similar to the volume-magnetization isotherm derived by Selwood[9] for hydrogen adsorption on nickel. This fact is a consequence of the use of the Langevin's relation.

3. APPLICATION OF THE VOLUME-MAGNETIZATION ISOTHERMS TO THE TRANSFORMATION $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$

By a neutron diffraction study, Shull and coworkers[10] found that the magnetite presents an inverse spinel structure Fe^{3+} $[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$. Welo and Baudisch[11] showed that both magnetite and $\gamma-Fe_2O_3$ present similar X-ray diffraction figures. Thus, one may affirm that during oxidation of magnetite to $\gamma-Fe_2O_3$ at low temperatures ($< 400°$), the spinel structure remains unchanged. Consequently, one may state that this oxidation is a topotactic transformation.[12]

---

[9] P. W. SELWOOD, "Adsorption and Collective Paramagnetism", Academic Press, New York and London, 1962, p. 96.

[10] C. G. SHULL, E. O. WOLLAN and W. C. KOEHLER, *Phys. Rev.*, **84**, 912 (1951).

[11] A. WELO and J. BAUDISCH, *Phys. Rev.*, **25**, 587 (1925).

When studying this oxidation, one makes the same three assumptions referring to the distribution of the cation vacancies. Experimental data support assumption *b*.[13, 14]

Henry and Boehm[14] measuring the saturation magnetic moment of $\gamma-Fe_2O_3$ found an average value of (1.18 ± 0.02) Bohr magneton per iron atom. In the case of random and octahedral distributions of cation vacancies, for pure $\gamma-Fe_2O_3$, the respective moments are 1.66 and 1.25 Bohr magneton per iron atom. But for the sample used in the measurements, the moment calculated for the octahedral distribution is 1.19 Bohr magneton. Thus assumption of random distribution is refuted.

In what follows, we shall reach the same conclusion by applying eq. (7b) to the oxidation $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3$. If we introduce the values $M^{2+} = 4\ \beta$ and $M^{3+} = 5\ \beta$ (the saturation magnetic moments of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions) into eq. (7b) and if we take into account that for complete oxidation $m = 4n$,[7] we get for the fractional variation in the magnetization the value -0.121. Therefore, the oxidation of magnetite is accompanied by a decrease in magnetization.

In literature one may find the value of 4.1 Bohr magneton for the saturation moment of magnetite. In this case, the magnetization of magnetite will be 1.76×10^{-2} Bohr magneton per gram. Taking into account the value of the fractional variation we obtain the following value for the magnetization of $\gamma-Fe_2O_3$: 1.55×10^{-2} Bohr magneton per gram, i.e. 1.24 Bohr magneton per iron atom.

Our result is in good agreement with the result obtained by Henry and Boehm, confirming assumption *b* for the distribution of the cation vacancies only in the octahedral sites of the spinel lattice. One may notice that the isotherms (7a) and (7c) lead to a positive variation, i.e. to the increase in the magnetization, which obviously does not correspond to the experimental data and thus the assumptions *a* and *c* must be removed.

Acknowledgement. The author expresses his gratitude to Professor E. Segal for many helpful and stimulating discussions.

---

[12] J. D. Bernal, *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Techn.*, **26**, 96 (1960).

[13] G. Ferguson and M. J. Hass, *Phys. Rev.*, **112**, 1130 (1958).

[14] W. E. Henry and M. J. Boehm, *Phys. Rev.*, **101**, 1253 (1956).

Revue Roumaine de Chimie, 16, 25–32 (1971)

LES RELATIONS THERMIQUES PHASALES ET LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DANS LE SYSTÈME $La_2O_3-ZrO_2-TiO_2$

Ş. SOLACOLU et A. BĂRBULESCU

Institut Polytechnique de Bucarest, Chaire de Chimie physique des Silicates et des Composés oxydiques, 1, str. Polizu

Reçu le 10 juillet 1970

Les relations de phase ont été déterminées par l'analyse thermique différentielle et l'analyse aux rayons X des mélanges oxydiques préparés par la technique de co-précipitation. Les résultats obtenus ont été utilisés pour tracer les lignes de compatibilité dans le système. On a déterminé les propriétés diélectriques des corps céramiques obtenus par le traitement de frittage à 1360° des masses provenant des matériaux co-précipités, calcinés à 350° et soumis à une pression de 4 t/cm ^{2}. On a constaté une bonne concordance entre les propriétés diélectriques et la composition de phase des masses céramiques, correspondant aux triangles de compatibilité obtenus.

Dans le domaine des masses céramiques ayant des propriétés diélectriques, une part importante revient aux systèmes employant le bioxyde de titane. L'étude de ces systèmes a été, au début, stimulée par l'intérêt suscité par la permittivité diélectrique remarquable du rutile, la forme stable du TiO_2. Les recherches [1] ont eu comme résultat non seulement l'amélioration de la qualité de la céramique de rutile mais aussi la découverte de nouveaux composés ayant des propriétés diélectriques exceptionnelles. Parmi ces composés, $BaTiO_3$ a ouvert la voie à la céramique ferroélectrique et, en même temps, a délimité deux catégories importantes de diélectriques céramiques :

— du type I, à coefficient de température définie, pertes diélectriques réduites et permittivité entre 10 et 100, dans lequel l'élément principal est constitué par le TiO_2.

— du type II à coefficient de température non définie avec des pertes diélectriques relativement grandes, mais une permittivité de l'ordre de quelques milles. Dans ce cas le $BaTiO_3$ est l'un des éléments de base.

---

[1] H. Salmang, « Ceramics—Physical and Chemical Fundamentals », Butterworths, Londres, 1961, p. 353–359.

Le système le plus connu pour la production des diélectriques du type I est formé par le TiO_2 et le ZrO_2.[2] Des propriétés intéressantes ont été enregistrées [3] aux composés du système $TiO_2-La_2O_3$. On ne connaît pas encore de données se rapportant aux matériaux qui correspondent au système ternaire $La_2O_3-ZrO_2-TiO_2$, ce système étant encore lui-même inexploré.

En conséquence, nous nous sommes proposé d'examiner les relations phasales et les propriétés diélectriques dans le cadre du système $La_2O_3-ZrO_2-TiO_2$.

1. ÉQUILIBRES THERMIQUES PHASALS

1.1. *Le système* ZrO_2-TiO_2. Dans le cadre de ce système un seul [4] composé apparaît, à savoir le $ZrTiO_4$ qui a une fusion incongruente, à 1820°. Près de chaque composant du système, des régions de solutions solides [5] se développent.

Le sous-système $TiO_2-ZrTiO_4$ comprend les masses céramiques utilisées à la production des diélectriques céramiques. Le sous-système $ZrO_2-ZrTiO_4$ ne présente pas un intérêt pratique à cause de la présence du ZrO_2 monoclinique dont la transformation polymorphe accompagnée d'une importante variation du volume conduit à l'instabilité thermique des produits. La permittivité diélectrique atteint le maximum dans les masses de rutile et diminue à mesure que le contenu de $ZrTiO_4$ augmente, arrivant à 40 pour le $ZrTiO_4$.

1.2. *Le système* $La_2O_3-TiO_2$. On a signalé [3] dans ce système trois composés : $La_2O_3.TiO_2$ avec fusion congruente à 1700°, $La_2O_3.2TiO_2$ avec fusion congruente à 1790°, et $2La_2O_3.9TiO_2$ à fonte incongruente à 1455°. Un quatrième composé de la forme $La_{2/3}TiO_3$ ayant une structure du type perowskite a été signalé [6], mais son existence est controversée. La permittivité diélectrique des composés a des valeurs comprises entre 30 et 40, normales pour les titanates paraélectriques. Ce qui retient l'attention, c'est le comportement du composé $2La_2O_3.9TiO_2$ à la variation de la température. Dans ce cas la valeur de la permittivité demeure pratiquement constante jusqu'à 500°, ce qui présente une certaine importance au développement des diélectriques céramiques à haute température.

1.3. *Le système* $La_2O_3-ZrO_2$, dans lequel est signalé le composé [7,8] $La_2O_3.2ZrO_2$ ayant la structure de type pyrochlore, à fusion congruente à environ 2200°. Dans le cadre du système, le composé forme un domaine de solutions solides qui se séparent à une baisse de température. Ce système ne présente aucun intérêt du point de vue diélectrique.

---

[2] N. P. Bogoroditskii et V. V. Pasynkova, « Radiokeramika », Gosenergoizdat, Moscova—Leningrad, 1963, p. 109.

[3] J. B. Mac Chesney et H. A. Sauer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**, 416 (1962).

[4] L. W. Coughanour, R. S. Roth et V. A. De Prose, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **52**, 37 (1954).

[5] F. H. Brown Jr. et P. Duwez., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **37**, 129 (1954).

[6] M. Kestigian et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6199 (1955).

[7] M. Perez y Jorba, Thèse, Paris, 1962.

[8] Ling Dzu-siang et Yu Hui-jun, *Kuei Suan Yen Hsueh Pao*, **3**, 159 (1964).

2. SYSTÈME $La_2O_3-ZrO_2-TiO_2$

2.1. *Méthodes expérimentales.* Les difficultés des recherches dans le système ternaire sont dues au caractère réfractaire des composants et au développement difficile des réactions dans la phase solide. Pour éviter ces difficultés et pour obtenir des matériaux avec un maximum d'homogénéité, les mélanges ont été préparés sous forme d'hydroxydes par coprécipitation des solutions aqueuses.

A cette fin, les solutions aqueuses d'oxychlorure de zirconium, du chlorure de titanyle et du chlorure de lanthane, d'une pureté avancée, ont été mêlées en proportions connues et pulvérisées dans un bain de précipitation ammoniacale dans lequel le pH a été maintenu à 8—9, en ajoutant continuellement de l'ammonique. Il en a résulté des hydrogels dans lesquels la teneur en eau a dépassé 90%.

L'opération pour l'éloignement de l'eau a été faite par lyophilisation : les produits ont été soumis à un traitement de gélification à la suite duquel la phase solide a été séparée sous forme de poudre. Après décantage et séparation de la phase liquide on a obtenu des poudres ayant une activité élevée et une structure pratiquement amorphe dans lesquelles le degré des dispersions a atteint son maximum.

Les échantillons pulvérulents ont été étudiés par ATD et par analyse röntgénographique. L'ATD a été faite dans une installation Netzsch sous le contrôle automatique de la température et l'enregistrement électronique. La vitesse croissante de la température a été de 10°/ /mn et la sensibilité d'enregistrement ± 0,5 mV pendant la période initiale d'échauffement et ensuite de ± 0,1 mV. Le matériel de référence a été αAl_2O_3. On a tracé le diagramme ATD aussi bien pour le chauffage, que pour le refroidissement.

Le matériel soumis à l'ATD a été examiné ultérieurement par diffraction röntgénographique, à l'aide d'un diffractomètre à compteur Geiger-Müller. Le montage par réflexion à été du type Bragg-Brentano.

2.2. *Résultats et discussions.* On a examiné les relations phasales dans le système $La_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ par ATD et analyse röntgénographique. Sur la base des données obtenues, on propose de partager le système en 6 sous-systèmes, notamment :

Sous-système I : $TiO_2-ZrO_2\cdot TiO_2-2La_2O_3\cdot 9TiO_2$
Sous-système II : $ZrO_2\cdot TiO_2-2La_2O_3\cdot 9TiO_2-ZrO_2$
Sous-système III : $ZrO_2-2La_2O_3\cdot 9TiO_2-La_2O_3\cdot 2TiO_2$
Sous-système IV : $ZrO_2-La_2O_3\cdot 2TiO_2-La_2O_3\cdot 2ZrO_2$
Sous-système V : $La_2O_32ZrO_2-La_2O_3\cdot 2TiO_2-La_2O_3\cdot TiO_2$
Sous-système VI : $La_2O_3\cdot TiO_2-La_2O_3\cdot 2ZrO_2-La_2O_3$

Dans le diagramme 1 les sous-systèmes sont délimités et numérotés en chiffres romains ; de même les mélanges examinés dans le cadre de chaque sous-système.

Par ATD on a mis en évidence les effets thermiques qui accompagnent les réactions qui ont lieu au chauffage des mélanges ; pendant la période de chauffage initial, tous les échantillons ont présenté un large effet endothermique qui correspond à l'élimination de l'eau. L'effet a atteint son maximum à 150—200° et a cessé à 300°—400° ; à l'augmentation de la température des effets multiples, la plupart exothermiques, prouvent l'évolution des processus reliés à la composition chimique et à la formation des phases. Les données résultant de l'interprétation des courbes ATD sont indiquées dans le tableau 1. Ce même tableau contient aussi, pour référence, les effets thermiques qui correspondent aux oxydes simples ou aux composés binaires correspondants. A titre d'exemple on présente les courbes d'analyse thermique pour les mélanges notés I_1, I_5, I_8 et I_3 (fig. 2).

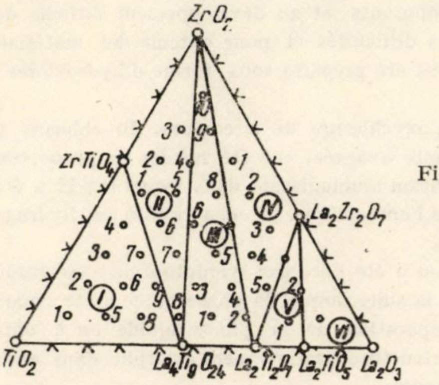


Fig. 1. — Sous-systèmes des équilibres thermiques phasals du système $La_2O_3-ZrO_2-TiO_2$

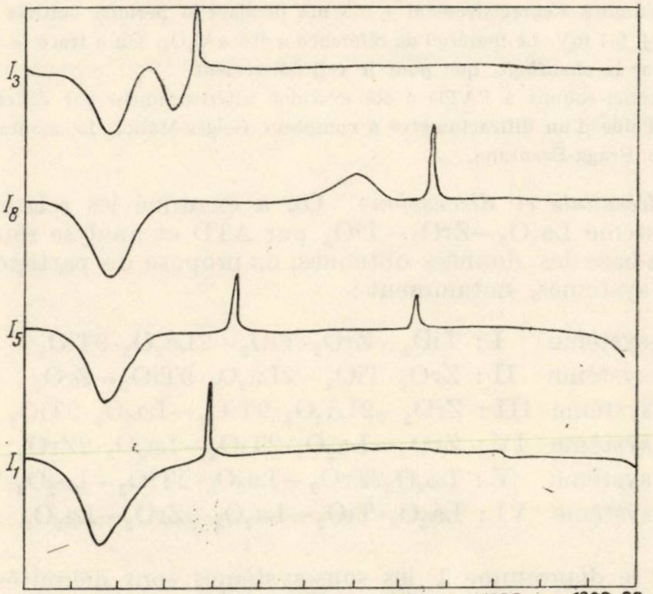


Fig. 2. — Thermogrammes ATD pour des échantillons I_1, I_5, I_8, I_3.

On a identifié les phases par analyse röntgénographique, employant dans ce but les épreuves traitées à 1300°, résultant des déterminations par ATD. Les résultats obtenus figurent également dans le tableau 1.

Tableau 1

Identification des phases des sous-systèmes des équilibres thermiques phasals du système $La_2O_3-ZrO_2-TiO_2$

Echantillon	Identification des phases par ATD		Identification des phases aux rayons X
	Températures des effets °C	Identifiées	
Sous-système I $TiO_2-ZrO_2.TiO_2-2La_2O_39TiO_2$			
TiO_2	305	T	T
I 1	405	T	$T+L_2T_9$
I 2	405	T	$T+TZ+L_2T_9$
I 3	270 405	T Tz	$TZ+T+L_2T_9$
I 4	270 410	T TZ	$TZ+T+L_2T_9$
I 5	445 835	T L_2T_9	
I 6	555 840	L_2T_9	
I 7	640 840	L_2T_9	
I 8	675 840	L_2T_9	$L_2T_9+T+(TZ)$
I 9	840	L_2T_9	$L_2T_9+TZ+(T)$
I 10	810	L_2T_9	
Sous-système II $ZrO_2\cdot TiO_2-2La_2O_3\cdot 9TiO_2-ZrO_2$			
ZrO_2TiO_2	400	TZ	TZ
II 1	320 435 690	TZ L_2T_9	$TZ+L_2T_9$
II 2	330 480 700	TZ Z L_2T_9	
II 3	578	Z	
II 4	350 480 700	TZ Z L_2T_9	$Z+L_2T_9+TZ$
II 5	570 730	L_2T_9	
II 6	685 770	L_2T_9	L_2T_9+TZ
II 7	545 840	L_2T_9	L_2T_9+TZ
II 8	530 820	L_2T_9	L_2T_9
ZrO_2	405	Z	Z
Sous-système III $ZrO_2-2La_2O_3\cdot 9TiO_2-La_2O_3\cdot 2TiO_2$			
$2La_2O_39TiO_2$	810	L_2T_9	L_2T_9
III 1	580 640 840		$L_2T_9+LT_2$
III 2	640 850		$LT_2+L_2T_9$
III 3	620 843		$L_2T_9+LT_2+(TZ)$
III 4	590 670 835		$LT_2+L_2T_9+(Z)$
III 5	530 640		
III 6	540 625		
III 7	570 650 840		
III 8	565 720 810		
III 9	525 700		
III 10	545	Z	
$La_2O_32TiO_2$	790		
Sous-système IV $ZrO_2-La_2O_3\cdot 2TiO_2-La_2O_3\cdot 2ZrO_2$			
$La_2O_32ZrO_2$	710	LZ_2	LZ_2
IV 1	440 675 755	Z LZ_2	
IV 2	645 785		
IV 3	620		
IV 4	640 840	LT_2	
IV 5	710 860	LZ_2 LT_2	
Sous-système V $La_2O_3.2ZrO_2-La_2O_3\cdot 2TiO_2-La_2O_3\cdot TiO_2$			
$La_2O_3TiO_2$	860	LT (LT_2)	
V 1	705 860	LT LT_2 LZ_2	$LT_2+LT+LZ_2$
V 2	600	L	LZ_2+LT
V 3	640 720 770	LZ_2 LT_2	LZ_2+LT_2
Sous-système VI $La_2O_3\cdot TiO_2-La_2O_3\cdot 2ZrO_2-La_2O_3$			
La_2O_3	430		
VI 1	430 860	L LT	

NOTE : On emploie des symboles chimiques en abrégé

TiO_2 = T; ZrO_2 = Z; La_2O_3 = L
ZrO_2 TiO_2 = TZ
$La_2O_3.TiO_2$ = LT; $La_2O_3.2TiO_2$ = LT_2
$2La_2O_3.9TiO_2$ = L_2T_9; $La_2O_3.2ZrO_2$ = LZ_2

Les données inscrites dans le tableau concernant les températures des effets thermiques de l'analyse thermique délimitent l'existence du bioxyde de titane et des titanates du lanthane.

Dans le champ de cristallisation primaire du bioxyde de zirconium la formation des phases ZrO_2 et $ZrTiO_4$ est plus difficile à délimiter étant donné les effets thermiques qui sont compris dans les mêmes limites. Ainsi, la présence de ZrO_2 monoclinique a été mise en évidence en suivant les effets de la haute température dus à la transformation polymorphe.

Dans le tableau 2 sont indiqués les mélanges pour lesquels on a trouvé par ATD du ZrO_2 monoclinique et la température des effets thermiques tant au cours du chauffage, qu'au cours du refroidissement enregistrés dans le second cycle thermique.

Tableau 2

Températures de transformation pour des échantillons en champ de cristallisation primaire de ZrO_2

Echantillon	Températures de transformation °C	
	Chauffage	Refroidissement
ZrO_2	1 180	900
II 4	740	540
II 3	680	510
II 2	660	485
III 10	930	720
III 9	1 120	815
III 8	800	560
III 7	1 060	510
IV 3	1 120	820
IV 1	1 120	700

On a constaté la présence de ZrO_2 monoclinique dans tous les sous-systèmes du champ de cristallisation primaire de ZrO_2. Dans le sous-système II on constate une baisse accentuée de la température de transformation attribuée à la formation des solutions solides du type ZrO_2 avec du TiO_2. Dans le sous-système III la baisse de la température de transformation est amoindrie et devient minime sur la ligne ZrO_2—$La_2O_3 \cdot 2TiO_2$.

Dans les sous-systèmes IV, V, VI on retrouve les effets thermiques dus à la formation de titanates de lanthane et aux zirconates de lanthane. Les analyses röntgénographiques mettent en évidence les lignes de compatibilité.

La ligne $La_2O_3 \cdot 2ZrO_2$—$La_2O_3 \cdot TiO_2$ a été aussi confirmée par le fait que les masses céramiques frittées qui appartiennent au VIe sous-système se sont pulvérisées à cause de l'hydratation de La_2O_3 libre présent dans ces échantillons.

2.3. *Les propriétés diélectriques.* Des épreuves sous forme de disques ont été pressées à 4 t/cm ^{2} de mélanges pulvérulents calcinés à 450°. Après un traitement de frittage à 1360°, les surfaces des disques ont été métallisées d'une pâte d'argenture Degussa 103 et l'on a fixé des connexions. On a mesuré la résistance électrique à 25 et 150°, la capacité électrique et la tangeante de l'angle de pertes. La résistivité des masses céramiques a été généralement supérieure à 10^{10} ohm cm.

En partant des masses de rutile où la permittivité diélectrique maximale est de l'ordre 90, les valeurs diminuent et deviennent minimes sur la ligne $2La_2O_3 \cdot 9TiO_2 - TiO_2ZrO_2$. Les masses céramiques proches de cette ligne ont une permittivité de l'ordre 40 et des pertes diélectriques des plus réduites.

La tangeante de l'angle de pertes est souvent plus petite que 10^{-4}. La permittivité diélectrique, comme les pertes diélectriques demeurent pratiquement constantes entre 1 kHz et 1 MHz et se maintiennent réduites même à une température de 150°.

Pour les mélanges rapprochés de la ligne $2La_2O_3 \cdot 9TiO_2 - La_2O_3 \cdot 2TiO_2$ on a constaté des valeurs de permittivité de l'ordre 40 et des pertes réduites. A la croissance de la teneur en ZrO_2 les qualités diélectriques diminuent.

Des propriétés diélectriques convenables, notamment des pertes diélectriques et un coefficient de température de la capacité réduits, ont été trouvées aux échantillons appartenant au sous-système V. Mais, les traitements de frittage des masses de ce sous-système nécessitent des températures supérieures.

Les matériaux du champ de cristallisation primaire du bioxyde de zirconium et de l'oxyde de lanthane n'ont aucune importance technique.

3. CONCLUSIONS

On a examiné les relations thermiques phasales dans le système $La_2O_3 - ZrO_2 - TiO_3$ par ATD et par analyse röntgénographique. On propose le partage du système en 6 sous-systèmes :

Sous-système I : $TiO_2 - ZrO_2 \cdot TiO_2 - 2La_2O_3 \cdot 9TiO_2$
Sous-système II : $ZrO_2 \cdot TiO_2 - 2La_2O_3 \cdot 9TiO_2 - ZrO_2$
Sous-système III : $ZrO_2 - 2La_2O_3 \cdot 9TiO_2 - La_2O_3 \cdot 2TiO_2$
Sous-système IV : $ZrO_2 - La_2O_3 2TiO_2 - La_2O_3 \cdot 2ZrO_2$
Sous-système V : $La_2O_3 2ZrO_2 - La_2O_3 \cdot 2TiO_2 - La_2O_3 \cdot TiO_2$
Sous-système VI : $La_2O_3 \cdot TiO_2 - La_2O_3 \cdot 2ZrO_2 - La_2O_3$

On a étudié la composition phasale des épreuves dans le cadre de ces sous-système qui ont confirmé les équilibres thermiques phasals cités plus haut. On a découvert des propriétés diélectriques ayant une importance technique dans les sous-systèmes $TiO_2-2La_2O_3\cdot 9TiO_2-ZrO_2\cdot TiO_2$.

On a déterminé les propriétés diélectriques des masses situées dans tous les sous-systèmes. On a constaté une bonne concordance entre les caractéristiques diélectriques des masses avec leur composition phasale déterminée par les équilibres thermiques phasals.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 33–42 (1971)

PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES D'HYDRATATION DE QUELQUES LAITIERS DU SYSTÈME $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ EN PRÉSENCE D'ACTIVATEURS

I. TEOREANU et MARIA GEORGESCU

Institut Polytechnique, Laboratoire de Technologie des Silicates et Composants Oxydiques, 1, Str. Polizu

Reçu le 13 août 1970

Dans le présent ouvrage on étudie les processus de durcissement de l'anorthite, du rankinite et de l'akermanite en phase vitreuse, utilisant comme activateurs le clinker de ciment portland, le chlorure de calcium, ainsi que le clinker de ciment portland conjointement avec le chlorure de calcium. Le chlorure de calcium seul n'influe pas d'une façon essentielle sur les processus excepté le rankinite. Additionnée au clinker, l'action du chlorure de calcium devient plus évidente ; elle est due, en premier lieu, à l'effet accélérateur sur les processus d'hydratation du clinker, l'hydroxyde de calcium qui résulte accentuant en grande mesure l'activation du laitier. Il faut souligner aussi les modifications que le chlorure de calcium apporte à l'accélération de la cristallisation du système hydraté, dans sa basicité et dans sa structure morphologique, faisant suite aux modifications de l'équilibre ionique du système, ainsi qu'à l'inclusion de l'ion Cl^- dans le réseau des silicates de calcium hydratés.

INTRODUCTION

On connaît depuis longtemps la propriété des laitiers de haut fourneau de durcir et d'acquérir des propriétés de résistance mécanique, en présence d'additions de clincker, chaux ou gypse. Dans un ouvrage antérieur [1] les auteurs ont signalé la possibilité d'activer le processus de durcissement de quelques laitiers du système $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, par des additions de chlorure de calcium seul ou associé avec du clincker de ciment portland. Le comportement des laitiers en présence de ces additions s'est avéré différent, en fonction de leur composition de phase, de la nature des phases vitreuses ou cristallines constituantes, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle les propriétés des laitiers sont conditionnées par les sous-systèmes d'équilibre thermique auxquels ils appartiennent [2].

Pour obtenir des informations concernant le mécanisme de l'action des différents activeurs sur le durcissement des laitiers, il est utile de connaître le comportement, dans ces conditions, des constituants minéralogiques individuels.

---

[1] I. Teoreanu et M. Rotaru, *Rev. Matér. Constr.*, **1966**, 202.

[2] S. Solacolu et N. Totoescu, *Bul. şti. secţia ştiinţe tehnice şi chimice*, **5**, 99 (1953).

Les constituants cristallins qui apparaissent dans les laitiers granulés, en qualité de phases primaires et secondaires de cristallisation, à côté de la phase vitreuse, sont principalement des aluminosilicates et des silicates de calcium et de magnésium.

En fonction de la nature des laitiers, la géhlénite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$) et l'anorthite ($CaO. Al_2O_3. 2SiO_2$) ont une grande importance parmi les alumino-silicates de calcium. Dans diverses études publiées [3-9] —concernant le comportement de ces composants en contact avec l'eau — les auteurs indiquent le fait que la géhlénite, aussi bien que l'anorthite (cristallines ou vitreuses), à l'état pur, ne manifestent pas de propriétés de durcissement, quoique, après de longs intervalles de temps, on constate leur hydratation. La présence de petites quantités d'oxyde de calcium, clinker de ciment portland ou gypse, ajoutées au laitier, détermine l'intensification du processus de durcissement. Les données expérimentales de Budnicov, [4] ainsi que quelques-uns des résultats obtenus par les auteurs [5,6] mettent en évidence le fait que les deux alumino-silicates à l'état pur ne possèdent pas de propriétés de durcissement. En présence de différents activeurs, les deux composants se comportent différemment : ainsi, l'anorthite est hydratée en quelque sorte plus intensivement que la géhlénite et acquiert des propriétés de résistance mécanique meilleure que ce dernier. Ce comportement différent pourrait être expliqué par le caractère vitreux plus prononcé de l'anorthite, ainsi que par la quantité, plus grande d'hydrosilicates qui pourraient se former à l'hydratation de l'anorthite, en présence d'additions qui apportent au système le $Ca(OH)_2$.

Composants moins alcalins que le clinker, les laitiers contiennent comme constituants silicatiques principaux : le bélite — $2CaO. SiO_2$, le rankinite — $3CaO. 2SiO_2$, le wollastonite — $CaO. SiO_2$, la monticellite — — $CaO. MgO. SiO_2$, l'akermanite — $2CaO. MgO. 2SiO_2$ (qui forme avec la géhlénite des solutions solides du type des mélilites), la merwinite — — $3CaO. MgO. 2SiO_2$. Parmi ces constituants les uns ou les autres ont la prépondérence dans les laitiers, en fonction de la composition oxydique des laitiers et des conditions thermiques de leur obtention.

Les recherches concernant le comportement des silicates de calcium et de magnésium en contact avec l'eau [10] indiquent un degré plus grand de réactivité pour les silicates doubles, par rapport aux silicates simples.

---

[3] Yu, M. Butt, O. M. Astreeva et Z. S. Krasncslobodscaya, *Tsement*, 3, 8 (1960).

[4] P. P. Budnicov et V. S. Pancratov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **146**, 156 (1962).

[5] I. Teoreanu et M. Georgescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 529 (1967).

[6] I. Teoreanu et M. Georgescu, — *Ouvrage à paraître.*

[7] P. P. Budnikov, V. S. Gorshcov et T. A. Khmelevscaya, *Stroitelnyei materiali*, **5**, 29 (1960).

[8] P. P. Budnikov et A. F. Chercasov, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **102**, 793 (1955).

[9] V. S. Gorshcov, *Zhur. priklad. Khim.*, **1966**, 448.

[10] S. Solacolu, *Zement — Kalk — Gips*, **11**, 5 (1958).

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

Dans le présent ouvrage on étudie les processus qui ont lieu pendant l'hydratation des alumino-silicates et des silicates de calcium et de magnésium, en présence de différents activeurs.

On a synthétisé dans ce but, en partant d'oxydes chimiquement purs, des laitiers ayant la composition de l'anorthite, du rankinite et de l'akermanite, par fusion dans une flamme oxy-acéthylénique et refroidissement brusque dans l'eau.

On a utilisé comme activeurs 15% de clinker de ciment portland, 2% de chlorure de calcium et aussi 15% de clinker de ciment portland conjointement avec 2% de chlorure de calcium. On a étudié l'évolution du processus d'hydratation des laitiers ainsi activés par analyse aux rayons X (diagrammes Debye), analyse dérivatographique et analyse chimique, ainsi que par des déterminations de l'eau liée.

Pour les analyses aux rayons X et dérivatographiques, ainsi que pour les déterminations de l'eau liée, on a préparé des pâtes de laitier activé, ayant le rapport eau/liant = 0,4 qui ont été conservées dans une atmosphère saturée d'humidité, pour des périodes différentes. La détermination de l'eau liée a été effectuée suivant la méhode indiquée par Butt dans l'ouvrage[11].

Les analyses chimiques ont été effectuées sur des suspensions ayant le rapport eau/liant = 50, avec des additions de 2, 5, 10 et 20% de chlorure de calcium (calculé par rapport au laitier étudié), dans le but d'obtenir des informations supplémentaires sur l'action du chlorure de calcium sur l'hydratation à court terme des composants examinés et elles ont consisté dans la détermination de la concentration des ions de Cl^- et de Ca^{2+} dans la suspension. Les suspensions, introduites dans des vases hermétiquement clos, ont été maintenues sous agitation continuelle pendant 3, 6, 12, 24 et 36 heures, après quoi on les a soumises à l'analyse ; la concentration en ions Cl^- a été déterminée par la méthode Volhard, tandis que la concentration des ions Ca^{2+} a été déterminée par la méthode complexométrique.[12]

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

L'examen des données expérimentales obtenues pour l'hydratation de l'anorthite fait ressortir — en présence de quelques activeurs — — son caractère plus actif en comparaison de la géhlénite (on a utilisé, pour la comparaison, les résultats concernant la géhlénite, présentés dans les ouvrages antérieurs [5,6]). Jusqu'à 90 jours, le processus d'hydratation de l'anorthite vitreuse pure — ainsi qu'il ressort des diagrammes de raysons X et des déterminations de l'eau liée (tableau 1) — est négligeable. Après un intervalle de temps plus long on signale, en échange, la présence de composants hydratés cristallins (semi-cristallins) ; dans les diagrammes Debye obtenus pour les échantillons hydratés pendant 2 ans apparaissent les raies caractéristique des silicates hydratés tobermoritiques (3,07 Å, 2,90 Å, 1,83 Å) des aluminates hydratés de calcium (2,29 Å, 2,04 Å, 2,54 Å, 2,68 Å, 1,67 Å) et des grenats hydratés (3,11 Å,

---

[11] Yu. M. Butt, « Practicum po tehnologhii vyajuschikh veshchestv i izdelii iz nih », izd. 2e, Promstroiizdat, Moscou, 1953, p. 320.

[12] C. Liteanu, « Chimie analitică cantitativă », IIe éd., Ed. didactică şi pedagogică, Bucarest, 1969, p. 488, 604.

Tableau 1

Eau liée à l'hydratation des laitiers

Composant	Activeur	Eau liée (%) après :	
		28 jours	90 jours
$CaO . Al_2O_3 . 2SiO_2$	Sans addition	0,1955	0.248
	avec 2 % $CaCl_2$	0,9529	0.83
	avec 15 % clinker	6,656	5.2
	avec 15 % clinker et 2 % $CaCl_2$	8,486	8,71
$2CaO . MgO . 2SiO_2$	Sans addition	5,619	9,6
	avec 2 % $CaCl_2$	5,8239	8,7
	avec 15 % clinker	8,7685	14,11
	avec 15 % clinker et 2 % $CaCl_2$	14,949	12,36
$3CaO . 2SiO_2$	Sans addition	0,79	6,29
	avec 2 % $CaCl_2$	1,02	10,50
	avec 15 % clinker	11,5	11,8
	avec 15 % clinker et 2 % $CaCl_2$	11,05	10,88

2,78 Å, 3,32Å) ; dans le cas de la géhlénite vitreuse pure de semblables faits expérimentaux ne sont pas mis en évidence.

Le clinker de ciment portland active dans une certaine mesure le durcissement du laitier d'anorthite. Le présence du clinker de ciment portland détermine aussi à ce qu'il paraît, une intensification du processus de structuration cristalline des nouvelles formations hydratées et la mise en évidence, même pour des périodes de conservation pas trop longues (90 jours) de composants cristallins propres au système contenant le laitier, comme, par exemple, les grenats hydratés ; dans le système hydraté coexistent des silicates hydratés du type tobermoritique, semicristallins (3,05 Å, 2,80 Å, 1,82 Å), des solutions solides d'aluminates hydratés de calcium hexagonaux (3,58 Å) et des grenats hydratés (3,11 Å, 2,78 Å, 3,30 Å 2,02 Å).

L'addition du chlorure de calcium (seul) n'influe pas de façon essentielle sur les processus du système anorthite vitreuse-eau, ce qu'on peut déduire tant des valeurs concernant l'eau liée (tableau 1), que des analyses aux rayons X. Les diagrammes Debye obtenus ne mettent en évidence que de raies de grande intensité, même pour les échantillons durcis pendant de longues périodes.

Si on compare les diagrammes de rayons X du laitier hydraté avec ou sans clinker, avec les diagrammes du laitier hydraté en présence du chlorure de calcium, on observe la présence de composants ayant la même nature ; quand même, pour les échantillons durcis pendant 2 ans, apparaissent quelques interférences de plus — 2,87 Å, 2,30 Å — qui peuvent être attribuées à un chloroaluminate hydraté de calcium monochloruré.[13] Les analyses chimiques effectuées pour des suspensions d'anorthite vitreuse avec du chlorure de calcium en consistant — comme on l'a déjà indiqué plus haut — en déterminations de la concentration des ions Cl^- et Ca^{2+} montrent que, aux premiers stades d'hydratation, même dans les conditions d'agitation continuelle du système et aux grands pourcentages de chlorure de calcium (20 %), aucune intensification de l'hydratation de l'anorthite n'a lieu, ni une interaction chimique entre celui-ci et ces produits h'hydratation avec le chlorure de calcium (tableau 2).

---

[13] H. E. Schwiete, *Zement — Kalk — Gips*, **22**, 225 (1969).

Le clinker de ciment portland, additionné en même temps que le chlorure de calcium, détermine une accélération évidente de l'hydratation de l'anorthite, soulignée surtout par les valeurs de l'eau liée (tableau 1), ainsi qu'une intensification des processus de cristallisation, reflétée par les données des analyses aux rayons X. Dans ce cas, même pour les échantillons durcis pendant 28 jours, on signale la formation de silicates hydratés de calcium, semi-cristallins, du type CSH(I), par les interférences 3,04Å et 2,80 Å ; à de plus longs intervalles de temps, il paraît que la présence du chlorure de calcium favorise la transformation des silicates hydratés moins basiques en silicates hydratés plus basiques et ayant un degré de cristallisation plus élevé, phénomène mis en évidence par l'analyse aux rayons X, par la transition graduelle entre les raies caractéristiques de CSH(I) et les raies spécifiques du CSH(II). A l'addition simultanée avec le clinker de ciment portland, le chlorure de calcium ne paraît pas réagir chimiquement avec les composants du système, pour les durcissements à court terme. Dans le cas des échantillons conservés pendant 2 ans, les raies de 2,47Å et 2,87Å apparaissent, qui pourraient être attribuées à quelques composants chlorurés ; la faible intensité de ces raies et l'absence en même temps des interférences signalées par la littérature comme les plus caractéristiques pour de semblables composants rendent incertaine la formation des chloro-aluminates de calcium hydratés.

En comparaison des alumino-silicates de calcium, le rankinite et l'akermanite ont un comportement plus actif en présence de l'eau.

Même à l'état pur, le rankinite est hydraté dans une mesure plus importante (eau liée, tableau 1) simultanément, les processus de cristallisation se développent plus intensivement. Sur les diagrammes de rayons X on signale la formation de silicates hydratés du type CSH(I) même après 7 jours de durcissement (raies 3,04Å, 2,78Å, 1,82Å) ; après des intervalles plus longs, il paraît que des silicates hydratés plus basiques — CSH(II) — se forment aussi (sur les diagrammes apparaissent, en plus, les raies 3,07Å, 2,0Å). Thermographiquement, l'existence des silicates hydratés de calcium est identifiée (fig. 1) par un effet endothermique à 700° et un effet exothermique à 860°, ce dernier étant, en fait, la superposition de deux effets — correspondant à la dévitrification du laitier et à la transformation du réseau déshydraté des silicates hydratés du type CSH(I).

Le chlorure de calcium additionné seul ne détermine pas de modification concernant la vitesse d'hydratation, dans le cas des intervalles courts de durcissement, fait mis en évidence tant par les données concernant l'eau liée (tableau 1), que par les résultats des analyses chimiques (tableau 2). La quantité d'eau liée croît dans une mesure relativement importante,

Tableau 2

Quantité de chlore et de calcium déterminée dans les suspensions des laitiers

Liant		Quantité de chlore apportée par le chlorure de calcium (g)	Quantité de Calcium apportée par le chlorure de calcium (g)	Quantité de calcium apportée par le laitier (g)	Quantité de Chlore et Calcium (g) déterminée dans la solution, après :									
					3 heures		6 heures		12 heures		24 heures		36 heures	
					Chlore	Calcium	Chlore	Calcium	Chlore	Calcium	Chlore	Calcium	Chlore	Calcium
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$	Sans additif			0,3703		0,000194		0,00033		0,00048		0,000438		0,000523
	avec 2% $CaCl_2$	0,05	0,0281	0,7258	0,0436	0,03469	0,0441	0,02543	0,0442	0,02446	0,0333	0,0145	0,03469	0,0103
	avec 5% $CaCl_2$	0,0639	0,0360	0,3518	0,06056	0,0297	0,0608	—	0,0569	0,0352	0,0597	0,0279	0,0574	0,0305
	avec 10% $CaCl_2$	0,1278	0,0719	0,3333	0,1191	0,0638	0,1160	0,0664	0,1185	0,06456	0,1173	0,06676	0,1072	0,0582
	avec 20% $CaCl_2$	0,2556	0,144	0,2962	0,2541	0,1281	0,233	0,1329	0,2346	0,1	—	0,139	0,2064	0,1203
$2CaO.MgO.2SiO_2$	Sans additif			0,581		0,0047		0,0486		0,0497		—		—
	avec 2% $CaCl_2$	0,05	0,0281	1,152	0,0380	0,0303	0,0395	0,0321	0,0428	0,0400	0,0382	0,03494	0,0423	0,0305
	avec 5% $CaCl_2$	0,0639	0,0360	0,558	0,0617	0,045	0,0592	0,0496	0,0433	0,04036	0,0550	0,0508	0,0576	0,0373
	avec 10% $CaCl_2$	0,1278	0,0719	0,529	0,107	0,0694	0,108	0,0714	0,1065	0,0807	0,1187	0,0706	0,1174	0,0709
	avec 20% $CaCl_2$	0,2556	0,144	0,470	0,238	0,133	0,230	0,138	0,2160	0,1367	0,2188	—	0,2254	0,1532
$3CaO.2SiO_2$	Sans additif			0,8333		0,00118		0,00264		0,0030		0,0080		0,00789
	avec 2% $CaCl_2$	0,05	0,0281	1,6333	0,02566	0,0385	0,0324	0,0419	0,0360	0,0499	0,0396	0,0556	0,0332	0,0429
	avec 5% $CaCl_2$	0,0639	0,0360	0,7916	0,0626	0,0438	0,0628	0,0458	0,06184	0,0485	0,06009	0,0467	0,0627	0,0485
	avec 10% $CaCl_2$	0,1278	0,0719	0,7600	0,1274	0,0924	0,1246	0,0876	0,1228	0,07899	0,1241	0,0672	—	0,0644
	avec 20% $CaCl_2$	0,2556	0,144	0,6666	0,2500	0,1444	0,2484	0,1400	0,2461	0,1374	0,2322	0,1467	0,2283	0,1500

par rapport aux échantillons de rankinite sans addition, dans le cas des périodes plus longues d'hydratation (90 jours) ; la nature et l'évolution des composants hydratés qui se forment n'est pas changée toutefois.

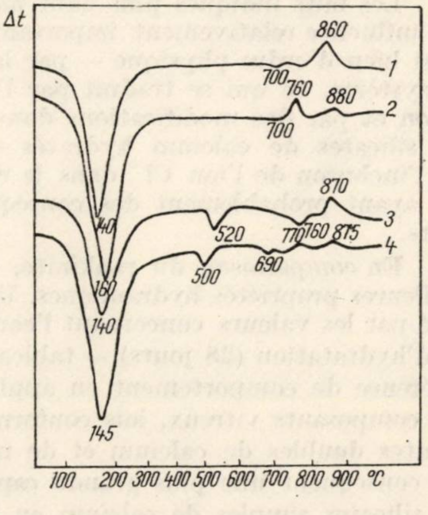


Fig. 1. — ATD pour les échantillons de rankinite vitreux durcis 90 jours, avec et sans activeurs.

1, rankinite sans activeur ; *2*, rankinite avec 2% de chlorure de calcium ; *3*, rankinite avec 15% de clinker ; *4*, rankinite avec 15% de clinker et 2% de chlorure de calcium.

L'existence d'un effet exothermique à 760° sur le thermogramme des échantillons de rankinite vitreux contenant 2% de chlorure de calcium, durcis pendant 90 jours, et qui n'est pas mis en évidence dans le cas des échantillons de rankinite sans addition, pourrait s'expliquer par le déplacement aux températures plus basses de l'effet correspondant à la transformation des silicates hydratés du type CSH(I) — en présence du chlorure de calcium — probablement à cause de l'inclusion, dans le réseau de ceux-ci, de l'ion Cl^- (dans l'ouvrage [14] on soulignait aussi la possibilité que l'ion Cl^- soit « muré » dans le réseau des silicates de calcium hydratés) ; dans ce cas, l'effet exothermique observable à 860° est déterminé probablement — pour les échantillons de rankinite avec du chorure de calcium — — seulement par la dévitrification du laitier, fait confirmé aussi par sa réduction dans le cas des périodes plus longues d'hydratation. Les constatations faites à l'examen des thermogrammes des échantillons de rankinite au chlorure de calcium se répètent pour les échantillons activés par une addition mixte de chlorure de calcium et de clinker.

L'utilisation comme activeurs du clinker de ciment portland ou du clinker et du chlorure de calcium conduit à une accélération importante du processus de durcissement du rankinite, même pour des périodes de durcissement relativement courtes (voir à ce propos la valeur de l'eau liée après 28 jours). Dans le cas de l'activation mixte, à cause de l'influence du chlorure de calcium, une intensification des processus de cristallisation a lieu — ce qui est indiqué aussi par les diagrammes Debye

[14] W. Richartz, *Zement — Kalk — Gips*, **22**, 447 (1969).

obtenus ; en même temps, dans ce dernier cas, les silicates de calcium hydratés formés ont, à ce qu'il paraît, une plus grande basicité, fait indiqué par la diminution de l'effet endothermique à 520° — correspondant à la déshydratation de $Ca(OH)_2$.

Les faits indiqués plus haut montrent que le chlorure de calcium a une influence relativement importante sur le durcissement du rankinite, aussi bien d'ordre physique — par la modification de l'équilibre ionique du système, ce qui se traduit par l'augmentation de la vitesse d'hydratation et par des modifications dans la structure chimico-morphologique des silicates de calcium hydratés — que d'ordre chimique, concrétisée par l'inclusion de l'ion Cl^- dans le réseau des silicates de calcium hydratés, ayant probablement des conséquences sur la structure de ces derniers.

En comparaison du rankinite, l'akermanite est caractérisée par de meilleures propriétés hydrauliques. Un premier indice en ce sens est constitué par les valeurs concernant l'eau liée, surtout pour les périodes courtes d'hydratation (28 jours) — tableau 1. Solacolu [10] explique une pareille différence de comportement en appliquant les lois de la cristallo-chimie aux composants vitreux, lois conformément auxquelles les structures des silicates doubles de calcium et de magnésium sont moins stables et ont par conséquent une plus grande capacité de réaction que les structures des silicates simples de calcium ou de magnésium.

On a identifié, par des diagrammes de rayons X, comme produits d'hydratation de l'akermanite vitreuse, des silicates de calcium hydratés et des silicates de calcium et magnésium hydratés (C, M) SH (les raies 3,06Å, 2,80 (2,85)Å, 2,67 Å, 1,83Å).* Sur les thermogrammes (fig. 2) la présence des silicates hydratés est indiquée par les effets correspondant aux tempé-

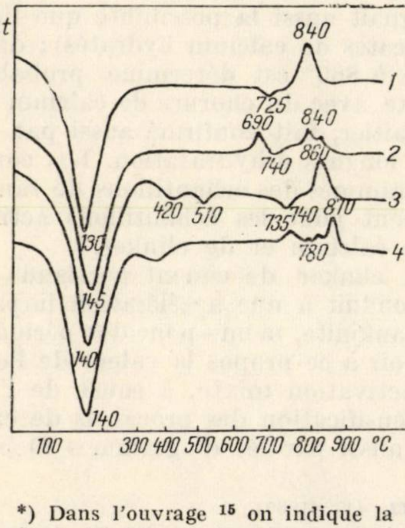


Fig. 2. — ATD pour les échantillons d'akermanite vitreuse durcis 90 jours, avec et sans activeurs :

1, akermanite sans activeur ; *2*, akermanite avec 2% de chlorure de calcium ; *3*, akermanite avec 15% de clinker ; *4*, akermanite avec 15% de clinker et 2% de chlorure de calcium.

---

*) Dans l'ouvrage [15] on indique la formation de silicates de calcium et magnésium hydratés-(C, M) SH, pendant l'hydratation de l'akermanite vitreuse.

[15] H. E. SCHWIETE, *Zement—Kalk—Gips*, **22**, 154 (1969).

ratures de 725° (endothermique) et de 840° (exothermique), ce dernier étant amplifié aussi à cause de la dévitrification du laitier.

En présence du chlorure de calcium, on met en évidence, par l'analyse aux rayons X, les mêmes composants d'hydratation. Dans le cas de l'akermanite, on constate aussi une disjonction — sous l'influence du chlorure de calcium — de l'effet exothermique à 840°, qui pourrait être expliquée d'une manière similaire à celle proposée dans le cas du rankinite ; sur le thermogramme apparaît ainsi un nouvel effet exothermique, correspondant à la température de 690°.

L'addition de clinker de ciment portland détermine une activation aussi bien sous l'aspect de la vitesse d'hydratation, que sous l'aspect de la vitesse du processus de cristallisation. On met en évidence, dans ce cas, par l'analyse aux rayons X (comme, d'ailleurs, pour le rankinite) la formation simultanée des aluminates de calcium hydratés — hexagonaux pour les périodes plus courtes de durcissement (raies 2,85Å, 2,54Å) ou, cubiques, pour des périodes plus longues de durcissement (raies 2,29Å 2,04Å, 2,80Å), résultés de l'hydratation des aluminates de calcium contenus dans le clinker utilisé comme activeur. L'activation des processus d'hydratation et d'hydrolyse rend possible la formation de quantités plus importantes de $Mg(OH)_2$ dont la présence pourrait être indiquée par l'effet endothermique existant sur le thermogramme à 380—420° [16]; la valeur accrue de l'effet endothermique correspondant à la déshydratation de $Ca(OH)_2$ s'explique par l'hydratation et l'hydrolyse des constituants du clinker utilisé comme activeur.

Le chlorure de calcium, conjointement avec le clinker, détermine l'augmentation de la basicité des silicates hydratés formés ; l'effet endothermique caractéristique du $Ca(OH)_2$ disparaît sur le thermogramme des échantillons d'akermanite contenant du clinker et du chlorure de calicum.

On signale aussi dans ce cas un déplacement de l'effet exothermique caractéristique du CSH(I) de 860—870° à 735° (à 860° reste, probablement, seul l'effet causé par la dévitrification du laitier).

Les additions de chlorure de calcium ne mettent pas en évidence, dans le cas de l'akermanite, des interréactions avec formation de nouveaux composants chlorurés, déterminés ; seulement une inclusion partielle de l'ion Cl^- — comme dans le cas du rankinite — dans le réseau des silicates hydratés, est possible. On a signalé par analyse aux rayons X, la formation, seulement dans la présence simultanée du clinker, de chloroaluminates hydratés du type $3CaO.\ Al_2O_3.\ CaCl_2.\ 10H_2O$ (raies 2,85Å, 2,30Å (2,29Å), 2,44Å, 2,12Å).*

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus montrent clairement que les additions mixtes de clinker et de chlorure de calcium activent, dans une mesure plus importante que les autres additions utilisées, les composants vitreux examinés. Le chlorure de calcium seul présente une influence relativement faible sur les processus d'hydratation des laitiers étudiés, cette influence étant plus importante dans le cas du rankinite. Ajouté conjointement avec le clinker de ciment portland, son action devient plus évidente et elle est due, en premier lieu, à l'effet accélérateur qu'il a sur les processus d'hydratation-hydrolyse des composants de ce dernier ; l'hydroxyde de calcium résulté accentue ainsi considérablement l'activation du laitier. Il faut signaler en même temps les modifications apportées par le chlorure de calcium à la vitesse de cristallisation des formations hydratées, à leur basicité et à leur structure morphologique, modifications qui peuvent être dues aussi bien aux changements provoqués dans l'équilibre ionique du système, qu'à l'inclusion (à ce qu'il paraît), dans le réseau des silicates hydratés, de l'ion Cl^-.

---

[16] Yu. M. Butt et L. N. Rashcovichi, « Întărirea lianţilor la temperaturi ridicate » (traduit du russe), Ed. tehnică, Bucarest, 1969, p. 48.

* Pour des périodes plus longues d'hydratation.

La formation de composants chlorurés comme phases individuelles dans les échantillons durcis par l'addition du chlorure de calcium n'est certaine que lorsqu'on utilise ce dernier conjointement avec le clinker et alors on signale la présence du chloro-aluminate de calcium hydraté du type $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$; il paraît toutefois qu'un composant pareil se forme aussi dans le cas des échantillons d'anorthite additionnés de 2% de chlorure de calcium.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 43–44 (1971)

SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF A MIXED-VALENCE TRINUCLEAR IRON (II, III) COMPLEX

D. LUPU and RALUCA RIPAN

Institute of Chemistry, Cluj str. Donath 59–65

Received March 2 1970

The synthesis and magnetic susceptibility data in the range 90–295°K are reported for a trinuclear acetato complex of iron containing iron in different oxdation states (II, III).

A recent study [1] of some properties of the complex acetate synthesized by Chrétien and Lous [2] suggested for this compound the formula $[Fe^{II}\ Fe_2^{III}\ (CH_3COO)_6 \cdot O \cdot 3H_2O]2H_2O$, similar to that of the trinuclear acetates of Cr(III) and Fe(III).[3,4] The *trans*-position to the oxygen atom in the skeleton of these trimers may be occupied by amines.[3]

EXPERIMENTAL

We obtained the compound $Fe^{II}Fe_2^{III}(CH_3COO)_6.O.py_{3.5}$ (py = pyridine) by stirring 1.7 g of $[Fe_2^{II}Fe_2^{III}(CH_3COO)_6.O.3H_2O]2H_2O$ with 10 ml anhydrous pyridine, in inert atmosphere. The black crystals that separated after 15–20 min were filtered and allowed to stand three days on concentrated sulfuric acid.

The divalent iron was estimated by permanganate titration of the compound dissolved in sulfuric acid. The total iron was estimated by complexometric titration after the oxidation of iron(II) with nitric acid.

The analytical data are : *found* per cent, C : 44.12 ; H : 4.49 ; N : 5.87 ; Fe^{II} : 6.60 ; Fe (total) : 20.70 : *calculated,* C : 43.49 ; H : 4.39 ; N : 6.02 ; Fe^{II} : 6.86 ; Fe(total) : 20.57 for $Fe^{II}\ Fe_2^{III}\ (CH_3COO)_6.O.py_{3.5}$.

DISCUSSIONS

The thermogravimetric analysis shows that 3.5 moles of pyridine are lost up to 240° but half a mole of these is lost easier, before 140°.

---

[1] D. Lupu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 417 (1970).

[2] A. Chrétien and E. Lous, *Bull Soc. chim. France*, **11**, 446 (1944).

[3] L. E. Orgel, *Natje*, **187**, 504 (1960).

[4] B. N. Figgis and G. B. Robertson, *Nature*, **205**, 694 (1965).

The final residue obtained at 320° corresponds to 28.1 per cent magnetite (28.4 calculated for the formula mentioned above). Since three moles of pyridine appear to be more strongly bonded, the compound may be written as $[Fe^{II} Fe_2^{III} (CH_3COO)_6 \cdot O \cdot 3py]$ 0.5 py.

The magnetic susceptibility (Table 1) was measured on powder samples by means of the Gouy method, using $(CoSCN)_4 Hg$ as calibrating agent.[5]

Table 1

Temperature dependence of the mass susceptibility (χ_g) and the molar magnetic susceptibility corrected for diamagnetism $(\chi_M)_{corr}$ for $\left[Fe^{II} Fe_2^{III} (CH_3COO)_6 \cdot O \cdot 3py\right] \cdot O \cdot 5py$. The effective magnetic moment per iron atom was calculated from the fromula $\mu_{eff} = 2.839 \sqrt{[(\chi_M)_{corr}/3].T}$

T°K	$\chi_g \cdot 10^6$	$(\chi_M)_{corr} \cdot 10^6$	$\mu_{eff}/_{Fe}$ atom
95	34.17	28,220	2.68
99	33.18	27,420	2.70
124.5	28.24	23,390	2.80
158	24.23	20,120	2.92
187.5	22.01	18,320	3.04
211	20.44	17.030	3.11
240	18.88	15,760	3.19
267	17.48	14,620	3.24
295	16.30	13,670	3.29

The variation of the effective magnetic moment per iron atom, with temperature, shows antiferromagnetic interactions approximately of the same magnitude as for the trinuclear iron(II, III) compound discussed in another paper.[1]

---

[5] B. N. Figgis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4190.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 45–50 (1971)

WÄRMEÜBERGANGSZAHLEN BEIM VERDAMPFEN VON PHOSPHORSÄURELÖSUNGEN

Z. GROPŞIANU, D. KOHN und A. IOVI

von der Fakultät für Angewandte Chemie an der Technischen Hochschule, Timişoara, Bd. 30 Decembrie 2

Eingegangen am 29. Juni 1970

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurden Gleichungen zur Berechnung der Wärmeübergangszahl beim Sieden wäßriger Phosphorsäurelösungen verschiedener Konzentration, bei einem Druck von 100 mmHg, aufgestellt.

Zur Erzeugung von technischen Phosphaten und konzentriertem Mineraldünger benötigt man eine Phosphorsäure mit höherem P_2O_5-Gehalt als in der durch Extraktion erhaltenen, vorhanden ist. Aus diesem Grunde wird die Extraktionsphosphorsäure von 31–32% P_2O_5 auf 38–44% oder 53–54% P_2O_5 konzentriert.

Die Konzentrierung der Phosphorsäure erfolgt durch Verdampfen in Vakuumverdampfern mit erzwungener Zirkulation, in Dünnschichtverdampfern, durch Einblasen von Verbrennungsgasen in die Säure oder durch Zerstäubung in Kolonnen im Gegenstrom zu den heißen Gasen.[1,2]

Die am häufigsten übliche Methode ist das Verdampfen unter Vakuum mit erzwungener Zirkulation in Verdampfern mit äußerem Wärmeaustauscher.

Die Konzentrierung wird oft zwei- bzw. neuestens drei-stufig durchgeführt.[3] Mit dieser Methode wird eine Phosphorsäure mit 42–44% oder 54% P_2O_5 erzeugt.

Als Baumaterial für den Wärmeaustauscher wird Graphit [1,3,4] oder Spezialstähle auf Grundlage von Nickel und Chrom mit Kupfer, Molybdän und Silizium verwendet.[5,6]

Die vorliegende Arbeit bezweckt die Wärmeübergangszahlen beim Sieden wäßriger Phosphorsäurelösungen experimentell zu bestimmen. Dieses Problem ist umso wichtiger als die physikalischen Konstanten die-

---

[1] A. Iovi, „Tehnologia acidului fosforic şi fosfaţilor tehnici", Lit. I. P. Timişoara, 1967, S. 80.

[2] A. Iovi, „Tehnologia acidului fosforic şi a fosfaţilor tehnici. Calcule tehnologice", Lit. I. P. Timişoara, 1969. S. 41.

[3] T. T. Meinhold, G. M. Loyd und W. H. Beach, *Chem. Process (USA)*, **29**, 70 (1966).

[4] J. Machej, *Chemik*, **19**, 285 (1966).

[5] *Chem. Eng.*, **74**, 192 (1967).

[6] T. E. Johnson, *Ind. Chim.*, **54**, 101 (1967).

ser Lösungen gänzlich oder teilweise fehlen [2] und so die Verwendung der bekannten theoretischen Gleichungen [7,8], zur Berechnung der Wärmeübergangszahlen beim Sieden für die thermische Projektierung der Verdampfungsvorrichtung nicht möglich ist. Selbst wenn die Berechnung doch möglich wäre, sind die erhaltenen Werte nicht mit den experimentellen übereinstimmend.[9]

Die verwendete Vorrichtung und die Arbeitsweise sind in früheren Arbeiten angeführt.[9-11] Der Erwärmungskörper ist aber aus Spezialstahl Uranus — B6, mit einem äußeren Durchmesser von 12,02 mm und einer Wanddicke von 0,96 mm hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeübergangszahl α beim Sieden wurde für Phosphorsäurelösungen, im Konzentrationsbereich von 30 % bis 80 % H_3PO_4, bei einem Druck von 100 mmHg, im Bereiche intensiven Siedens, bei einer Heizflachenbelastung zwischen 1.10^5 bis 3.10^5 W/m^2 durchgeführt.

Die bei atmosphärischem Druck durchgeführten Bestimmungen zeigten, daß für eine Konzentration von 50 % Phosphorsäure eine ausgeprägte Korrosion des Heizkörpers, deren äußere Wandtemperatur ungefähr 135°C beträgt, stattfindet. Hervorzuheben wäre, daß bei den Bestimmungen wo unter einem Druck von 100 mmHg gearbeitet wurde, die Korrosion nicht stattfand.

Die Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen 1—4 dargestellt. Der Wärmeübergangszahl α beim Sieden der Phosphorsäurelösungen in Abhängigkeit von der Wärmebelastung der Heizfläche, für Konzentrationen zwischen 30 % und 80 % H_3PO_4, bei einem Druck von 100 mm Hg ist in Abbildung 1 dargestellt.

Aus Abbildung 1 ergibt sich, daß mit Zunahme der Wärmebelastung die Wärmeübergangszahl für alle Konzentrationen wächst, bzw. für dieselbe Heizflächenbelastung mit dem Anstieg der Konzentration die Wärmeübergangszahl kleiner wird.

Die Beziehung zwischen α und q entspricht der Form :

$$\alpha = \varepsilon_1 \cdot q^{0,44}$$

wobei ε_1 ein konzentrationsabhängiger Koeffizient ist (Abbildung 2)

Die Konzentrationsabhängigkeit von ε_1 hat folgende Form :

$$\varepsilon_1 = 2.10^3 \cdot C^{-1}$$

wobei C, die Konzentration der Lösung in Massenprozenten darstellt.

Die Gleichung, die die Berechnung der Wärmeübergangszahl α in Anhängigkeit von der Wärmebelastung q, von Phosphorsäurelösungen jedwelcher Konzentration ermöglicht, ist dann :

$$\alpha = 2.10^3 \cdot C^{-1} \cdot q^{0,44}$$

---

[7] F. Müller, „Wärmeübergang bei der Verdampfung unter hohen Drücken" (Dissertation), Berlin, 1966, S. 121.

[8] M. Miheev, „Fundamentals of Heat Transfer" (translated from the russian), Peace publishers, Moskau, S. 116.

[9] Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 451 (1969).

[10] Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 485,(1967).

[11] Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Bul. Inst. Politehn. Timişoara, seria chimie* **15**, 31 (1970).

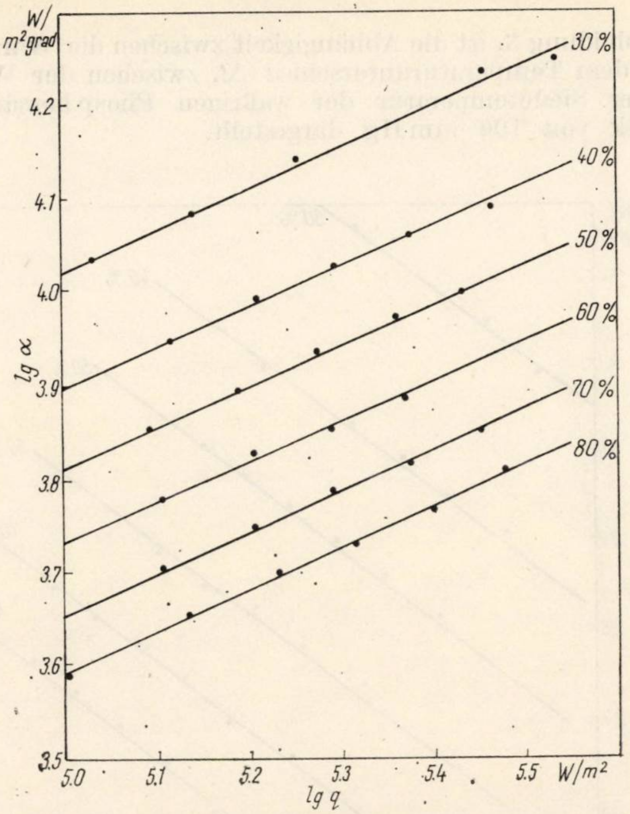


Abb. 1. — Veränderung von α in Abhängigkeit von q bei einem Druck von 100 mmHg für wäßrige Phosphorsäurelösungen.

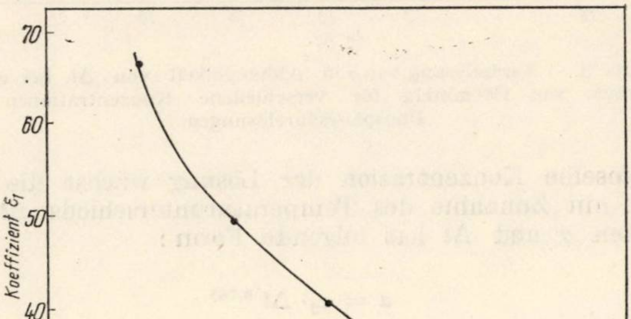


Abb. 2. — Abhängigkeit des Koeffizienten ε_1 von der Konzentration der Phosphorsäure.

In Abbildung 3, ist die Abhängigkeit zwischen der Wärmeübergangszahl α und dem Temperaturunterschied Δt, zwischen der Wandtemperatur und der Siedetemperatur der wäßrigen Phosphorsäurelösung bei einem Druck von 100 mm Hg dargestellt.

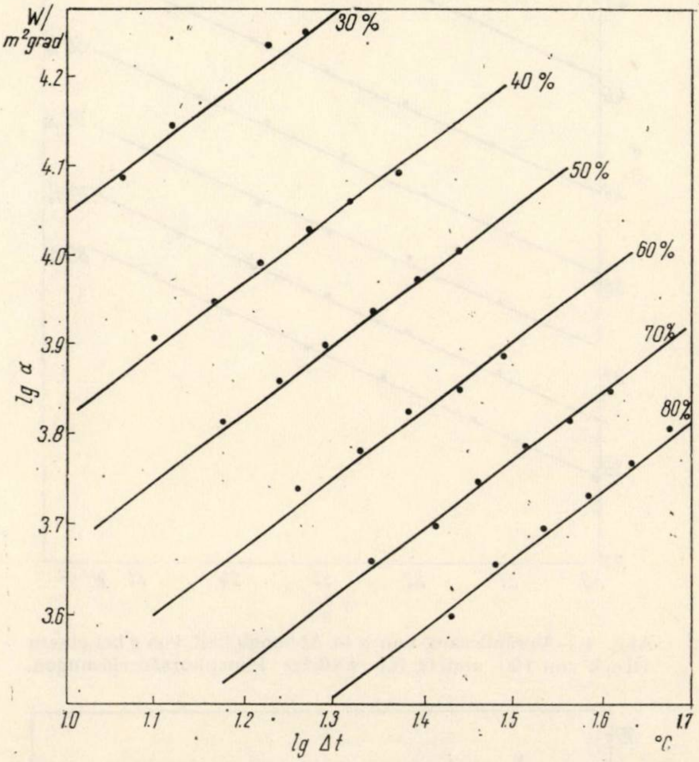


Abb. 3. — Veränderung von α in Abhängigkeit von Δt, bei einem Druck von 100 mmHg für verschiedene Konzentrationen der Phosphorsäurelösungen.

Für dieselbe Konzentration der Lösung wächst die Wärmeübergangszahl α mit Zunahme des Temperaturunterschieds Δt. Die Beziehung zwischen α und Δt hat folgende Form:

$$\alpha = \varepsilon_2 \cdot \Delta t^{0,765}$$

wobei ε_2, ein von der Konzentration der Lösung abhängiger Koeffizient ist (Abb. 4).

Die Konzentrationsabhängigkeit des Koeffizienten ε_2, ermöglicht es folgende Beziehung festzusetzen:

$$\varepsilon_2 = 8,4 \cdot 10^5 \cdot C^{-1,79}$$

wo C, die Konzentration der Lösung in Massenprozenten darstellt.

In Abbildung 3, ist die Abhängigkeit zwischen der Wärmeübergangszahl α und dem Temperaturunterschied Δt, zwischen der Wandtemperatur und der Siedetemperatur der wäßrigen Phosphorsäurelösung bei einem Druck von 100 mm Hg dargestellt.

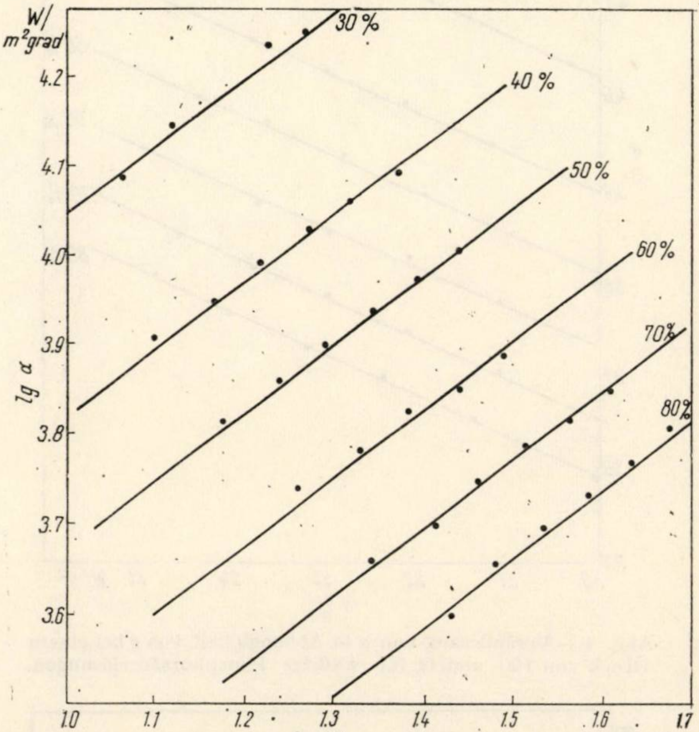


Abb. 3. — Veränderung von α in Abhängigkeit von Δt, bei einem Druck von 100 mmHg für verschiedene Konzentrationen der Phosphorsäurelösungen.

Für dieselbe Konzentration der Lösung wächst die Wärmeübergangszahl α mit Zunahme des Temperaturunterschieds Δt. Die Beziehung zwischen α und Δt hat folgende Form:

$$\alpha = \varepsilon_2 \cdot \Delta t^{\,0{,}765}$$

wobei ε_2, ein von der Konzentration der Lösung abhängiger Koeffizient ist (Abb. 4).

Die Konzentrationsabhängigkeit des Koeffizienten ε_2, ermöglicht es folgende Beziehung festzusetzen:

$$\varepsilon_2 = 8{,}4 \cdot 10^5 \cdot C^{-1{,}79}$$

wo C, die Konzentration der Lösung in Massenprozenten darstellt.

Folglich wird die Berechnung von α in Abhängigkeit von Δt, bei einem Druck von 100 mmHg für verschiedene Konzentrationen der Phosphorsäurelösungen durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\alpha = 8{,}4 \cdot 10^{5} \cdot C^{-1{,}79} \cdot \Delta t^{0{,}765}$$

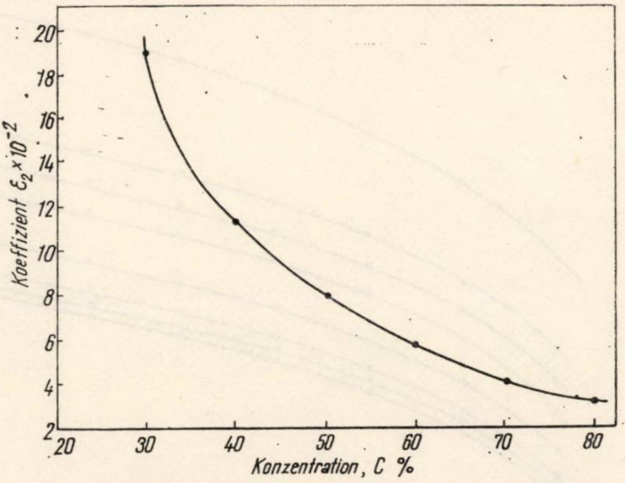


Abb. 4. – Veränderung des Koeffizienten ε_2 in Abhängigkeit der Konzentration der Phosphorsäure.

Die Werte von ε_1 und ε_2 sowie die Gleichungen zur Berechnung der Wärmeübergangszahlen α beim Sieden sind in Tabelle 1 und 2 angeführt. Es wurden die Siedetemperaturen der wäßrigen Phosphorsäuren unterschiedlicher Konzentration bei verschiedenen Drucken bestimmt.

Tabelle 1

Die Werte der Koeffizienten ε_1 und ε_2

Konzentration %	ε_1	ε_2
30	66,37	1 899
40	49,32	1 128
50	40,55	801,7
60	33,80	573,3
70	28,44	419,6
80	24,66	329,3

Tabelle 2

Gleichungen

Konzentrationsbereich	Gleichung	Druck, mm Hg
30 – 80 %	$\alpha = 2 \cdot 10^{3} \cdot C^{-1} \cdot q^{0{,}44}$ $\alpha = 8{,}4 \cdot 10^{5} \cdot C^{-1{,}79} \cdot \Delta t^{0{,}765}$	100

Diese Konstanten sind zur Berechnung des Temperaturunterschieds notwendig und wurden in Abbildung 5 graphisch dargestellt.

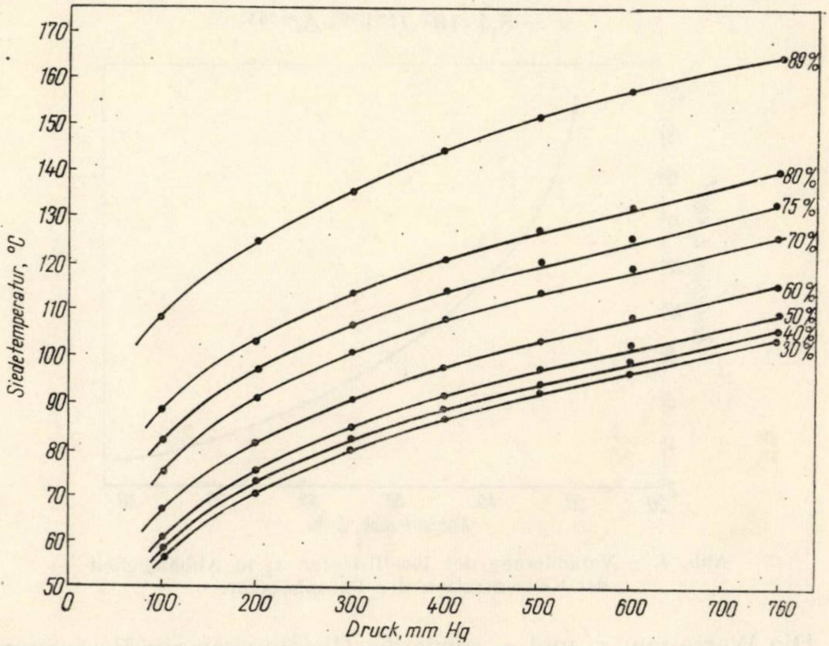


Abb. 5. — Siedetemperaturen der Phosphosäurelösungen in Abhängigkeit vom Druck.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Auf Grund von Versuchsergebnissen wurden einfache Gleichungen zur Berechnung der Wärmeübergangszahl beim Sieden der Phosphorsäurelösungen, unter einem Druck von 100 mmHg aufgestellt.

Mit ansteigenden Werten der Wärmebelastung q bzw. der Temperaturdifferenz Δt, wächst der Wert des Koeffizienten α, fällt hingegen mit ansteigender Konzentration der Lösung.

Die aufgestellten Gleichungen zur Berechnung der Wärmeübergangszahl beim Sieden der Phosphorsäurelösungen stimmen vollkommen überein mit den allgemein gültigen Gleichungen, die in einer früheren Arbeit dargestellt wurden.[11]

Es wurde festgestellt, daß beim Sieden der Lösungen wäßriger Phosphorsäure unter einem Druck von 100 mmHg der Stahl Typ „Uranus—B6" nicht angegriffen wird, folglich also als Baumaterial für Verdampfungsanlagen, die unter den angeführten Bedingungen arbeiten, verwendet werden könnte.

Es werden die Siedetemperaturen der Phosphorsäurelösungen in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 51–54 (1971)

DIE SÄUREDISSOZIATIONSKONSTANTEN VON O,O-DIÄTHYLDITHIOPHOSPHORYLARYLSULPHONYL-AMIDEN IN ÄTHANOL–WASSER-MISCHUNGEN

J. ZSAKÓ, O. HOROWITZ, LUCREȚIA ALMASI und A. HANTZ
aus der Chemischen Fakultät der ,,Babeş-Bolyai"-Universität str. Arany Janos 11
und dem Chemischen Institut der Akademie Cluj, str. Donath 59–65

Eingegangen am 23. März 1970

Die Säuredissoziationskonstanten von O,O-Diäthyldithiophosphoryl-arylsulphonyl-amiden wurden in Äthanol – Wasser-Mischungen potentiometrisch bestimmt. Die experimentellen Angaben bestätigen die Anwendbarkeit einer Kombination der Ismajlow- und Hammett-Gleichungen.

In Fortsetzung unserer früheren Arbeieten [1–3] bezüglich der Anwendbarkeit der Hammett-Gleichung auf die Dissoziationskonstanten saurer phosphororganischer Estere, berichten wir in der vorliegenden Arbeit über die Gültigkeit einer Kombination der Ismajlow- und Hammett-Gleichungen auf die Dissoziationskonstanten der neuen Gruppen thiophosphororganischer Verbindungen: O,O-Diäthyldithiophosphoryl-arylsulphonylamide. Die folgende allgemeine Gleichung, die den Einfluß der Substituenten und des Lösungsmittels auf die Dissoziationskonstante ermittelt, wurde verwendet [1,4]:

$$
\begin{aligned}
(\mathrm{pK}_X)_M = (\mathrm{pK_H})_{\mathrm{H_2O}} + \lg f^0_{\mathrm{H^+}} + \alpha_{\mathrm{H}} \lg f^0_{\mathrm{el}} - \\
- (\rho_{\mathrm{H_2O}} + \rho_\alpha \lg f^0_{\mathrm{el}})\,\sigma
\end{aligned}
\qquad (1)
$$

Dabei ist $(\mathrm{pK}_X)_M$ bzw. $(\mathrm{pK_H})_{\mathrm{H_2O}}$ der pK-Wert der aromatischen Säure mit dem Substituenten X in Lösungsmittel M, bzw. der nichtsubstituierten Säure in Wasser; $f^0_{\mathrm{H^+}}$ und f^0_{el} sind die Ismajlowschen Aktivitätskoeffizienten, $\rho_{\mathrm{H_2O}}$ und σ sind die Hammettschen Konstanten, α_{H} und ρ_α, die von uns eingeführten Proportionalitätsfaktoren.

---

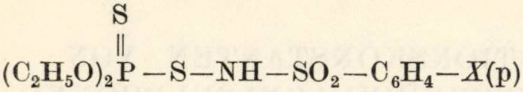
[1] J. Zsakó, M. Giurgiu, L. Almasi und A. Hantz, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1019 (1966).

[2] J. Zsakó, L. Almasi, M. Giurgiu und A. Hantz, *Zhur. obshchei Khim.*, **35**, 1866 (1965).

[3] J. Zsakó, O. Horowitz, L. Almasi und L. Paskucz, *Monatsh. Chem.*, **100**, 587 (1969).

[4] A. Benkö, J. Zsakó und P. Nagy, *Chem. Ber.*, **100**, 2178 (1967).

Folgende Vertreter wurden von diesem Standpunkt aus untersucht:



$$(C_2H_5O)_2\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{P}-S-NH-SO_2-C_6H_4-X(p)$$

	X
1	OCH_3
2	CH_3
3	H
4	F
5	Cl

Da die Verbindungen 1—5 in Wasser schwer löslich sind, wurden die Dissoziationskonstanten potentiometrisch durch pH-Messungen in 20-, 40-, 60- und 80-volumprozentigem Äthanol bestimmt, wobei die Lösungen ungefähr 2 mMol/l Säure HA enthielten, die mit NaOH zur Hälfte neutralisiert wurden.

Wie aus Tabelle 1 folgt, sind die Dissoziationskonstanten von der Natur der Substituenten und der Lösungsmittel abhängig.

Auftragung von pK gegen die Hammettschen Substituentenkonstanten liefert eine Gerade für jede Lösungmittelmischung. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate erhielten wir aus den experimentellen Werten (Tabelle 1) folgende Gleichungen:

Tabelle 1

pK-Werte der Verbindungen 1-5 in Äthanol - Wasser-Mischungen

Verbindung	σ	pK in Äthanol			
		20%	40%	60%	80%
1	−0,268	6,09	6,34	6,64	7,24
2	−0,170	6,03	6,25	6,58	7,12
3	0,000	5,89	6,10	6,39	6,91
4	0,060	5,80	6,02	6,29	6,78
5	0,227	5,68	5,88	6,14	6,63

$$\begin{aligned} &\text{20proz. Äthanol:} && pK_X = 5{,}872 - 0{,}855\ \sigma; && r = 0{,}9955 \\ &\text{40proz. Äthanol:} && pH_X = 6{,}090 - 0{,}937\ \sigma; && r = 0{,}9985 \\ &\text{60proz. Äthanol:} && pK_X = 6{,}376 - 1{,}053\ \sigma; && r = 0{,}9947 \\ &\text{80proz. Äthanol:} && pK_X = 6{,}898 - 1{,}266\ \sigma; && r = 0{,}9952 \end{aligned} \tag{2}$$

wobei r der von Jaffé vorgeschlagene Korrelationsfaktor ist.[5]

Um die Gültigkeit der Ismajlow-Gleichung zu prüfen, wurde die von uns vorgeschlagene Form[6] dieser Gleichung verwendet:

$$(pK)_M = (pK)_{H_2O} + \lg f^0_{H^+} + \alpha \lg f^0_{el} \tag{3}$$

Die Werte von $\lg f^0_{H^+}$ und $\lg f^0_{el}$ wurden von der Arbeit[7] entnommen.

---

[5] H. H. JAFFÉ, *Chem. Reviews*, **53**, 191 (1953).

[6] J. ZSAKÓ, L. ALMASI, M. GIURGIU und A. HANTZ, *Studii Cercetări Chim. Acad. Fil. Cluj*, **14**, 271 (1963).

[7] W. W. ALEXANDROW und N. A. ISMAJLOW, *Zhur. fiz. Khim.*, **32**. 404 (1958).

Auf Grund derselben, in der vorhergehenden Arbeit [3] benützten Mehtode, wurden die in Tabelle 2 angegebenen Angaben erhalten.

Tabelle 2

pK der Verbindungen 1–5 in wässeriger Lösung. Proportionalitätsfaktoren α und Korrelationskoeffizient r

Verbindung	$(pK)_{H_2O}$	α	r
1	5,916	0,882	0,9944
2	5,841	0,746	0,9913
3	5,713	0,509	0,9797
4	5,668	0,424	0,9683
5	5,541	0,193	0,8582

Aus Tabelle 2 folgt daß die Ismajlow-Gleichung befriedigt ist. Da die Proportionalitätsfaktoren α lineare Funktionen der Hammettschen Substituentenkonstanten sein müssen, [4] erhält man auf Grund der in Tabelle 2 angegebenen α-Werte für diese Funktion folgende lineare Beziehung:

$$\alpha = \alpha_H - \rho_\alpha \sigma = 0{,}508 - 1{,}393\,\sigma; \qquad r = 0{,}9999 \tag{4}$$

Bei Verwendung der in Tabelle 2 angegebenen Werte erhält man in ähnlicher Weise für die Dissoziationskonstanten der Verbindungen 1–5 in Wasser folgende Gleichung:

$$(pK_X)_{H_2O} = (pK_H)_{H_2O} - \rho_{H_2O}\,\sigma = 5{,}713 - 0{,}757\,\sigma; \; r = 0{,}9998 \tag{5}$$

Unter Benützung der in Gleichungen (4) und (5) erhaltenen Parameter, wird die Gleichung (1) in folgender Form aufgeschrieben:

$$\begin{aligned}(pK_X)_M &= 5{,}71 + \lg f^0_{H^+} + 0{,}51 \lg f^0_{el} - \\ &- (0{,}76 + 1{,}39\ \lg f^0_{el})\,\sigma\end{aligned} \tag{6}$$

Die Gleichung (6) ermöglicht die Berechnung der Dissoziationskonstanten für 1–5 in verschiedenen Lösungsmitteln (Tabelle 3).

Tabelle 3

Mit Hilfe der Gleichung (6) berechnete pK-Werte der Verbindungen 1–5 in verschiedenen Äthanol–Wasser-Mischungen

Verbindung	Wasser	Äthanol				
		20%	40%	60%	80%	100%
1	5,91	6,11	6,33	6,64	7,24	10,89
2	5,84	6,03	6,24	6,54	7,12	10,68
3	5,71	5,88	6,08	6,36	6,90	10,30
4	5,66	5,83	6,02	6,30	6,83	10,18
5	5,54	5,69	5,86	6,12	6,62	9,81

Die berechneten Angaben stimmen mit den experimentellen überein (Tabelle 1), was für die Gültigkeit der Gleichung (1) spricht.

Der Vergleich der Werte der Dissoziationskonstanten von 1–5, mit denen für $(C_2H_5O)_2P(S)-NH-SO_2-Ar$, welche wir in einer vorhergehenden Arbeit[2] erhielten, zeigt, daß sie für 1–5 um ungefähr drei Größenordnungen kleiner sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Verbindungen 1–5 wurden nach einer vorhergehenden Arbeit[8] synthetisiert und die Bestimmung der Dissoziationskonstanten erfolgte ebenfalls auf Grund einer früheren Methode[3].

[8] L. Almasi und A. Hantz, *Chem. Ber.*, **103**, 718(1970).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 55–62 (1971)

ÉTUDE SUR LES ÉLECTRODES-MEMBRANES POLYMÈRE + PLASTIFIANT. V* UTILISATION DE L'ÉLECTRODE-MEMBRANE DE PCV ET TRICRÉSYLPHOSPHATE POUR LA DÉTERMINATION DES PRODUITS SODIQUES

C. LITEANU et ELENA HOPÎRTEAN

Chaire de Chimie analytique, Université de Cluj, 11, str. Arany János

Reçu le 20 juillet 1970

On expose les résultats obtenus dans le titrage potentiométrique de quelques produits sodiques (NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SiO_3, $Na_2B_4O_7$), seuls on en mélange, en utilisant comme électrode indicatrice la membrane de polychlorure de vinyle plastifiée avec du tricrésylphosphate. On étudie l'influence de la concentration, ainsi que le rapport des composants de la solution à titrer sur la précision et l'exactitude des déterminations. Les résultats sont comparés aux résultats obtenus en employant l'électrode en verre.

Dernièrement dans la littérature de spécialité a paru toute une série de travaux [1-5] concernant l'utilisation des membranes ionitiques comme électrodes indicatrices dans les titrages potentiométriques acido-basiques.

Dans un ouvrage antérieur [6] on a présenté une nouvelle électrode indicatrice sensible à la variation de la concentration des ions d'hydrogène dans la solution, formée par une membrane obtenue par la plastification du polychlorure de vinyle avec du tricrésylphosphate. L'électrode a été utilisée avec succès dans des titrages potentiométriques acido-basiques.[7,8]

Dans ce travail on expose les résultats obtenus dans le titrage potentiométrique de quelques produits sodiques seuls ou en mélange en utilisant comme électrode indicatrice la membrane de polychlorure de vinyle et tricrésylphosphate.

---

* IVe partie C. Liteanu et E. Hopîrtean, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **15**, 41 (1970).

[1] S. K. Sinha, *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 572 (1954) ; **32**, 75 (1955).

[2] R. Geyer et P. Nicklas, *Z. analyt. Chem.*, **177**, 166 (1960).

[3] E. A. Materova et J. Yurchenko, *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 388 (1961).

[4] F. P. Ijsseling et E van Dalen, *Analyt. Chim. Acta*, **43**, 77 (1968).

[5] A. V. Gordievskii, E. I. Filipov, V. S. Sterman, et V. V. Trezino, *Zhur. analit. Khim.*, **20**, 1164 (1965).

[6] C. Liteanu et Elena Hopîrtean, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 749 (1970).

[7] C. Liteanu et Elena Hopîrtean, *Talanta*, **17**, 1067 (1970).

[8] C. Liteanu et Elena Hopîrtean, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1331(1970).

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSIONS

L'électrode membrane utilisée est présentée sur la figure 1. On obtient la membrane (1) par la plastification du polychlorure de vinyle avec du tricrésylphosphate à la température d'environ 140−160°, au-dessus de la flamme de gaz ou en étuve. La solution interne (2) est d'HCl 10^{-4} N et pour le prélèvement du potentiel de la solution interne on utilise l'électrode saturée de calomel (3), fixée par bouchon (4) dans le tube de verre (5). A l'extrémité inférieure du tube la membrane est fixée à l'aide d'un fil en plastique (6).

Le potentiel de la membrane a été mesuré avec un pH-mètre MV 11 S, en utilisant la chaîne électrolytique

(−) ESC	solution interne (HCl 10^{-4} N)	membrane	solution externe (à titrer)	ESC (+)

Les titrages ont été conduits à la température ambiante, la notation des valeurs du potentiel étant faite en conditions d'agitation (magnétique). Les résultats ont été comparés à ceux obtenus dans des conditions semblables, en travaillant avec l'électrode de verre.

Les courbes de titrage par acide chlorhydrique de quelques produits sodiques comme : l'hydroxyde de sodium, le silicate de sodium, le bicarbonate de sodium, le carbonate de sodium et le borax, sont présentées sur la figure 2.

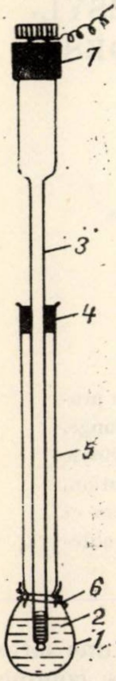


Fig.1. — Electrode-membrane.

1, membrane; *2*, solution interne; *3*, électrode saturée de calomel; *4*, bouchon; *5*, tube en verre; *6*, fil en plastique; *7*, borne de contact.

Le titrage du carbonate de sodium (courbe *3*) découle dans deux étapes. Bien que la variation du potentiel aux environs du premier point d'équivalence ($(\Delta E)_{\pm 1\%} = 10$ mV) soit plus faible que celle aux environs du second point (($(\Delta E)_{\pm 1\%} = 50$ mV), à cause de la sensibilité réduite de l'électrode en milieu alcalin,[6] toutefois elle est facilement saisissable. La précision de la détermination des autres produits sodiques est élevée ; on remarque des variations du potentiel aux environs du point d'équivalence comprises entre 50−80 mV (valeurs déterminées par voie graphique) pour la précision de ± 1%.

Pour caractériser l'exactitude des déterminations on a calculé les volumes d'inflexion par la méthode Hahn-Weiler,[9] aussi bien pour les titrages effectués en présence de l'électrode membrane que pour les titrages effectués en présence de l'électrode de verre. Les données obtenues sont présentées dans le tableau 1.

On constate que l'exactitude des déterminations est très bonne, l'erreur maximum enregistrée par rapport à l'électrode de verre étant de + 0,21%.

---

[9] F. L. Hahn et G. Weiler, *Z. analyt. Chem.*, **69**. 417 (1926).

Les courbes de titrage de l'hydroxyde de sodium à différentes concentrations par l'acide chlorhydrique sont représentées sur la figure 3. On remarque que le NaOH 10^{-1} N et le NaOH 10^{-2} N sont titrés avec la même précision ($(\Delta E)_{\pm 1\%} = 105-110$ mV). Par la diminution de la concentration de l'hydroxyde à titrer, la précision diminue aussi.

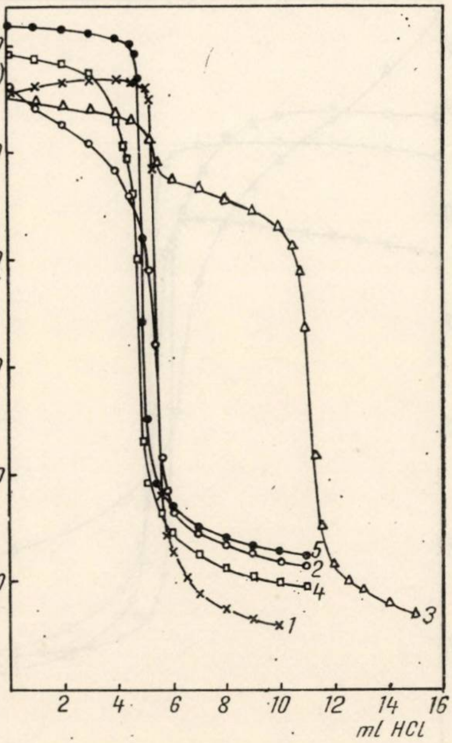


Fig. 2. — Titrages de quelques produits sodiques par l'HCl $2 \cdot 10^{-1}$ N.

1, NaOH; *2*, $NaHCO_3$; *3*, Na_2CO_3; *4*, Na_2SiO_3; *5*, $Na_2B_4O_7$.

Tableau 1

Exactitude des déterminations de quelques produits sodiques par titrage potentiométrique par l'HCl 2.10^{-1} N en présence de l'électrode-membrane en PCV et tricrésylphosphate

N°	Produit	V_i (ml)		Erreur %
		Electrode de verre	Electrode-membrane	
1	NaOH 10^{-2} N	5,48	5,49	+0,18
2	$NaHCO_3$ 10^{-2} N	5,45	5,46	+0,18
3	Na_2CO_3 10^{-2} N	5,32	5,33	+0,18
		11,14	11,14	0,00
4	Na_2SiO_3 10^{-2} N	4,87	4,88	+0,21
5	$Na_2B_4O_7$ 10^{-2} N	4,84	4,85	+0,20

Les données concernant l'exactitude des titrages présentés sur la figure 3 par rapport aux titrages exécutés avec l'électrode de verre sont indiquées dans le tableau 2.

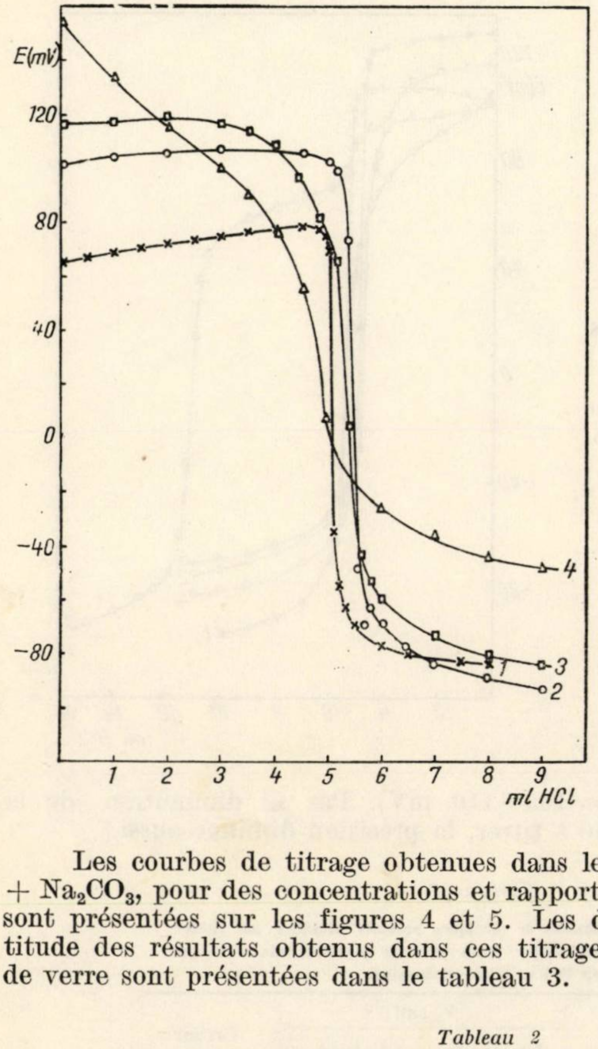


Fig. 3. — Influence de la concentration sur la précision du titrage du NaOH par l'HCl

1, NaOH 10^{-1} N par l'HCl 2N; *2*, NaOH 10^{-2}N par l'HCl 2.10^{-1} N *3*, NaOH 5.10^{-3} N par l'HCl 10^{-1} N; *4*, NaOH 10^{-3} N par l'HCl 2.10^{-2}N.

Les courbes de titrage obtenues dans le cas du mélange NaOH + + Na_2CO_3, pour des concentrations et rapports différents des composants sont présentées sur les figures 4 et 5. Les données concernant l'exactitude des résultats obtenus dans ces titrages par rapport à l'électrode de verre sont présentées dans le tableau 3.

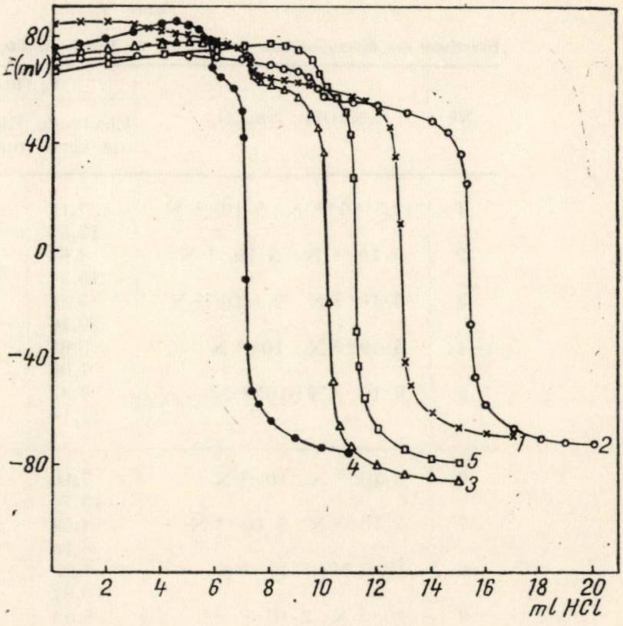
Tableau 2

Exactitude et précision des déterminations du NaOH par l'HCl en fonction de la concentration

N°	Conc. NaOH	Conc. HCl	V_i (ml)		Erreur %	$(\Delta E)_{\pm 1\%}$ (mV)
			Electrode de verre	Electrode-membrane		
1	10^{-1} N	2 N	5,04	5,05	+0,19	105
2	10^{-2} N	$2\cdot10^{-1}$ N	5,48	5,49	+0,18	110
3	$5\cdot10^{-3}$ N	10^{-1} N	5,37	5,38	+0,19	50
4	10^{-3} N	$2\cdot10^{-2}$ N	4,80	4,76	−0,83	20

Fig. 4. — Titrage dn mélange NaOH + Na_2CO_3 par l'HCl 1 N.

1, NaOH $2{,}5.10^{-2}$ N + Na_2CO_3 5.10^{-2} N; *2*, NaOH 5.10^{-2} N+ + Na_2CO_3 5.10^{-2} N; *3*, NaOH 5.10^{-2} N + Na_2CO_3 $2{,}5.10^{-2}$ N; *4*, NaOH 5.10^{-2} N + Na_2CO_3 10^{-3} N; *5*, NaOH 9.10^{-2} N + Na_2CO_3 10^{-3} N.



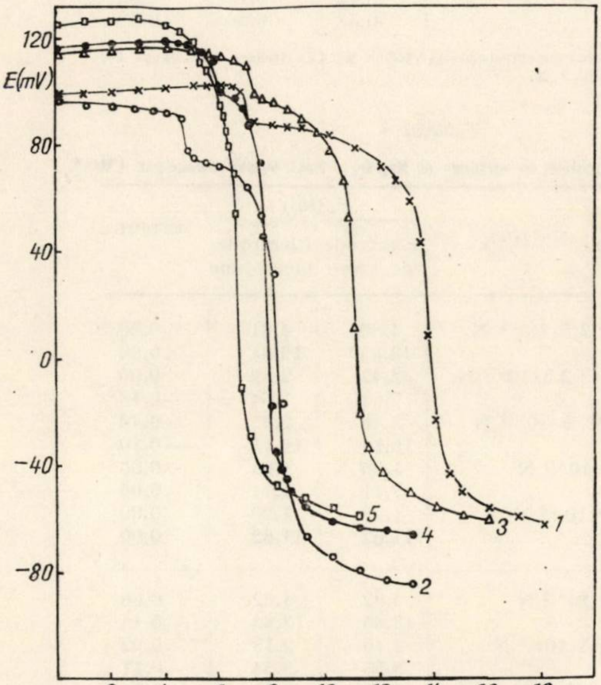


Fig. 5. — Titrage du mélange NaOH + Na_2CO_3 par l'HCl 2.10^{-1} N.

1, NaOH 5.10^{-3} N + Na_2CO_3 10^{-2} N; *2*, NaOH 5.10^{-3} N + + Na_2CO_3 5.10^{-3} N; *3*, NaOH 10^{-2} N + Na_2CO_3 5.10^{-3} N; *4*, NaOH 10^{-2} N+ Na_2CO_3 2.10^{-3} N; *5*, NaOH 10^{-2} N + Na_2CO_3 10^{-3} N.

Table 3

Exactitude des déterminations du mélange de $NaOH + Na_2CO_3$ par titrage par l'HCl*

Nº	$NaOH : Na_2CO_3$	V_i (ml)		Erreur %
		Electrode de verre	Electrode-membrane	
1	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ N : $5 \cdot 10^{-2}$ N	7,18	7,17	−0,13
		12,86	12,87	+0,07
2	$5 \cdot 10^{-2}$ N : $5 \cdot 10^{-2}$ N	9,65	9,64	−0,10
		15,31	15,31	0,00
3	$5 \cdot 10^{-2}$ N : $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ N	7,26	7,27	+0,13
		10,10	10,12	+0,19
4	$5 \cdot 10^{-2}$ N : 10^{-3} N	5,88	5,88	0,00
		7,06	7,06	0,00
5	$9 \cdot 10^{-2}$ N : 10^{-3} N	9,82	9,84	+0,20
		11,14	11,15	+0,09
6	$5 \cdot 10^{-3}$ N : 10^{-2} N	7,10	7,12	+0,28
		13,70	13,71	+0,07
7	$5 \cdot 10^{-3}$ N : $5 \cdot 10^{-3}$ N	4,54	4,55	+0,22
		8,18	8,17	−0,12
8	10^{-2} N : $5 \cdot 10^{-3}$ N	7,25	7,25	0,00
		10,91	10,93	+0,18
9	10^{-2} N : $2 \cdot 10^{-3}$ N	5,88	5,88	0,00
		7,71	7,69	−0,25
10	10^{-2} N : 10^{-3} N	5,12	5,10	−0,39
		6,58	6,56	−0,30

* Les titrages 1 – 5 ont été effectués par l'HCl 1 N. Les titrages 6 – 10 ont été effectués par l'HCl 2.10^{-1} N.

Tableau 4

Exactitude des déterminations du mélange de $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ par titrage par l'HCl*

Nº	$Na_2CO_3 : NaHCO_3$	V_i (ml)		Erreur %
		Electrode de verre	Electrode-membrane	
1	$5 \cdot 10^{-2}$ N : $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ N	4,80	4,81	+0,20
		12,85	12,85	0,00
2	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ N : $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ N	2,42	2,42	0,00
		7,63	7,64	+0,13
3	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$ N : $5 \cdot 10^{-2}$ N	2,46	2,45	−0,40
		10,14	10,13	−0,10
4	10^{-2} N : $5 \cdot 10^{-2}$ N	1,06	1,05	−0,90
		7,11	7,11	0,00
5	10^{-2} N : $9 \cdot 10^{-2}$ N	1,20	1,20	0,00
		11,62	11,62	0,00
6	10^{-2} N : $5 \cdot 10^{-3}$ N	4,62	4,62	0,00
		13,85	13,83	−0,14
7	$5 \cdot 10^{-3}$ N : $5 \cdot 10^{-3}$ N	2,15	2,13	−0,92
		8,55	8,54	−0,11
8	$5 \cdot 10^{-3}$ N : 10^{-2} N	2,10	2,12	+0,91
		10,91	10,90	−0,09

* Les titrages 1 – 5 on été effectués par l'HCl 1 N. Les titrages 6 – 8 ont été effectués par l'HCl 2.10^{-1} N.

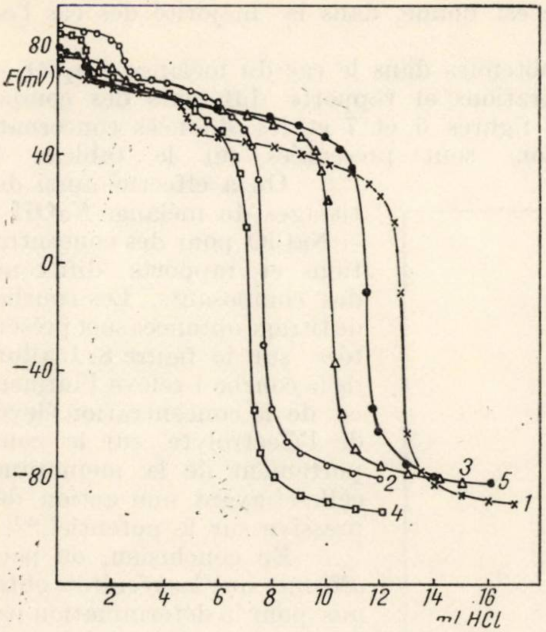


Fig. 6. – Titrage du mélange $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ par l'HCl 1 N

1, Na_2CO_3 5.10^{-2} N + $NaHCO_3$ $2,5.10^{-3}$ N; 2, Na_2CO_3 $2,5.10^{-2}$ N + $NaHCO_3$ $2,5.10^{-2}$ N; 3, Na_2CO_3 $2,5.10^{-2}$ N + $NaHCO_3$ 5.10^{-2} N; 4, Na_2CO_3 10^{-2} N + $NaHCO_3$ 5.10^{-2} N; 5, Na_2CO_3 10^{-2} N + $NaHCO_3$ 9.10^{-2} N.

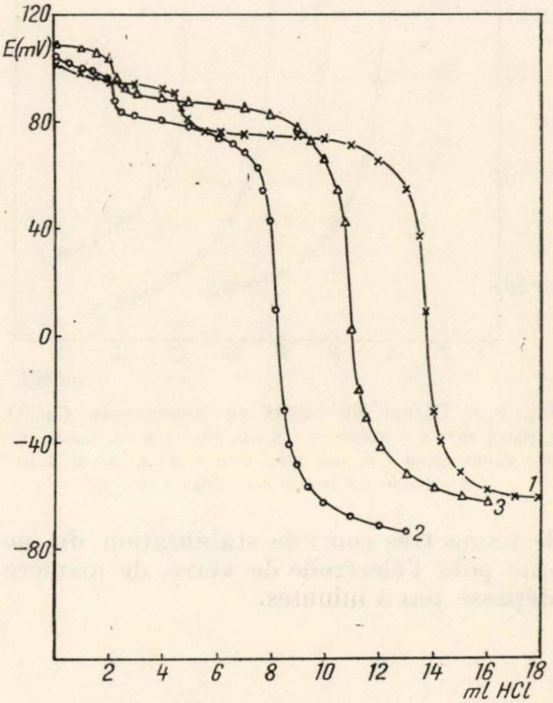


Fig. 7. – Titrage du mélange $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ par l'HCl $2 \cdot 10^{-1}$ N.

1, Na_2CO_3 10^{-2} N + $NaHCO_3$ 5.10^{-3} N; 2, Na_2CO_3 5.10^{-3} N + $NaHCO_3$ 5.10^{-3} N; 3, Na_2CO_3 5.10^{-3} N + $NaHCO_3$ 10^{-2} N

On remarque que l'exactitude est bonne, dans la majorité des cas l'erreur ne dépassant pas 0,2%.

Les courbes de titrage obtenues dans le cas du mélange $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ pour des concentrations et rapports différents des composants sont présentées sur les figures 6 et 7 et les données concernant l'exactitude des déterminations sont présentées sur le tableau 4.

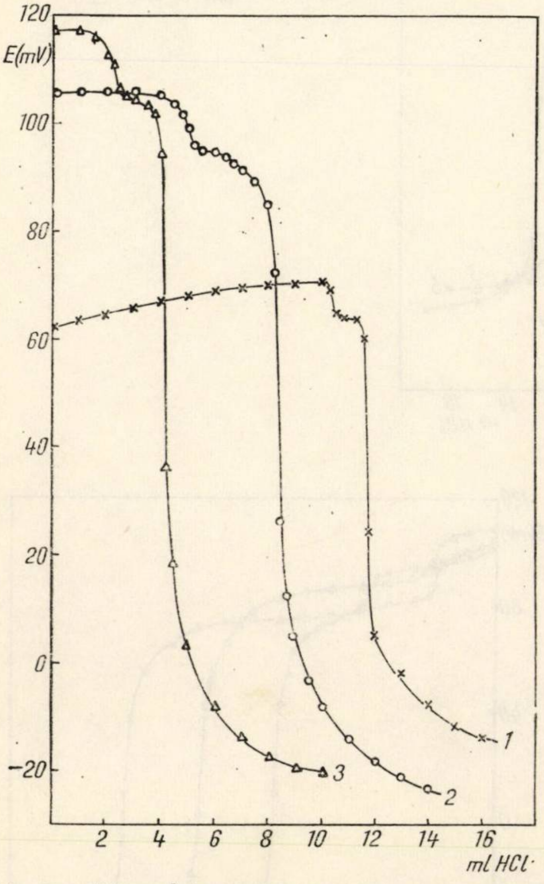


Fig. 8. — Titrage du NaOH en présence du CaClO. *1*, NaOH 10^{-1} N + NaClO 10^{-2} N par l'HCl 1 N; *2*, NaOH 10^{-2} N + NaClO $6{,}6.10^{-3}$ N par l'HCl 2.10^{-1} N; *3*, NaOH 5.10^{-3} N + NaClO $3{,}3.10^{-3}$ M par l'HCl 2.10^{-1} N;

On a effectué aussi des titrages du mélange NaOH+ +NaClO pour des concentrations et rapports différents des composants. Les courbes de titrage obtenues sont présentées sur la figure 8. L'allure de la courbe 1 relève l'influence de la concentration élevée de l'électrolyte sur le comportement de la membrane, celle-ci ayant une action dépressive sur le potentiel.[6,7]

En conclusion, on peut affirmer que les résultats obtenus pour la détermination par titrage potentiométrique de quelques produits sodiques seuls ou en mélange, en utilisant l'électrode — membrane en polychlorure de vinyle et tricrésylphosphate, concorde très bien avec les résultats obtenus avec l'électrode de verre. On souligne aussi le fait que l'électrode-membrane peut être utilisée de même que l'électrode de verre en présence d'oxydants (NaClO). L'électrode-membrane présente l'avantage d'une obtention simple, d'une résistance électrique faible (approx. $10^5\Omega$) en même temps que d'une fragilité réduite. On remarque le temps très court de stabilisation du potentiel (10 — 20 s), plus réduit que pour l'électrode de verre, de manière que la durée d'un titrage ne dépasse pas 5 minutes.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 63–69 (1971)

UN NOUVEL INDICATEUR POUR LA TITRIMÉTRIE ACIDO-BASIQUE EN MILIEUX AQUEUX ET NON AQUEUX*)

N. TEODORESCU, CĂTĂLINA DEMETRESCU et I. GRIGORESCU

Laboratoires de Chimie Analytique et Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie
de Bucarest, 21, str. Alex. Sahia

Reçu le 5 mars 1970

On propose un nouvel indicateur de couleur pour la titrimétrie protométrique en milieux aqueux et non aqueux, représenté, par l'isonicotinoyl hydrazide de l'acide α-benzoylamino-(*p*)-diméthylamino-cinnamique. Le changement de couleur de ce nouveau composé en fonction du pH (de jaune, en milieu basique, en rouge-violet, en milieu acide) est dû à la modification de sa structure chimique, représentée en milieu acide par une forme quinoïdique (avec un chromophore croisé). On établit exactement les conditions expérimentales dans lesquelles ce nouveau composé peut être utilisé comme indicateur dans la titrimétrie acido-basique. On applique cet indicateur à quelques dosages d'importance pratique courante et, en utilisant le calcul statistique, on conclut que les résultats obtenus sont très exacts.

★

Dans la pratique analytique on emploie aujourd'hui sur une grande échelle de nombreux indicateurs acido-basiques, substances organiques telles quelles ou en mélange, dont la structure chimique est modifiée en fonction du pH et qui sont donc à même de couvrir, par leur domaine de virage, toute l'échelle de pH.[1-7]

---

* Mémoire partiellement communiqué à la IIIe Conférence Républicaine de Chimie de Timişoara, à la Section de Chimie analytique, le 30 juin 1966.

[1] I. M. Kolthoff et Ph. J. Elving, « Treatise on Analitical Chemistry », Ire Partie Ier vol., Ed. Interscience Encyclopedie, New York, 1959, p. 391.

[2] C. Liteanu, « Chimie analitică cantitativă — volumetrie », Ed. didactică şi pedagogică, Bucarest, 1964. p. 103.

[3] G. Charlot, « Les méthodes de la chimie analytique » (Analyse quantitative minérale), Ed. Masson, Paris, 1961, p. 319.

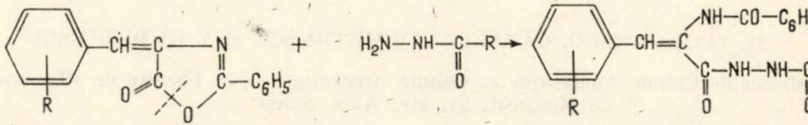
[4] E. Alexeevski, R. Golţ et A. Muşakin, « Analiza cantitativă » (traduit du russe), Ed. tehnică, Bucarest, 1955, p. 266.

[5] T. Erdey-Cruz et G. Schey, «Chimie fizică teoretică » (traduit du hongrois), 2e vol. Ed. tehnică, Bucarest, 1958, p. 809.

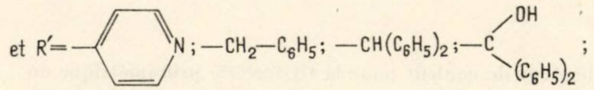
[6] P. P. Treadwell et W. A. Treadwell, « Manuel de chimie analytique », Ed. Dunod, Paris, 1948, p. 496.

[7] M. Malangeau, P. Pellerin et J. Henry, « Guide de travaux pratiques de chimie analytique générale », Ed. Sedes, Paris, 1959, p. 194.

Au cours des recherches antérieures [8,9] nous avons synthétisé par décyclisation des benzylidènes-azlactones, sous l'action des hydrazides de certains acides aromatiques ou hétérocycliques, de nouvelles hydrazides dérivées de l'acide α-benzoylamino-cinnamique, douées d'une action antituberculeuse, stimulatrice, ganglioplégique ou antihelminthique intense. La décyclisation découle selon le schéma :

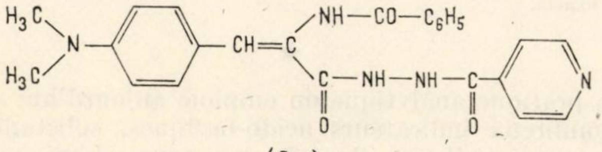

CH=C—N
C—C6H5
O
O
R
+ H2N—NH—C—R→
O
CH=C
NH—CO—C6H5
C—NH—NH—C—R'
O
O
R

où $R = -H, -NO_2-(p); -N(CH_3)_2-(p); -OCH_3-(p); -NO_2-(m); -Cl-(o); -O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3-(o)$ *etc.*


et R'=
N; —CH2—C6H5; —CH(C6H5)2; —C
OH
(C6H5)2
;

$-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-Cl\ (Br, -OCH_3)-p$ *etc.*

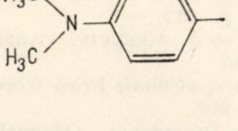
Parmi les produits très actifs, l'isonicotinoylhydrazide de l'acide α-benzoylamino-(*p*)-diméthylamino-cinnamique (notée conventionnellement par S_{38}) a attiré notre attention,


H3C
N
H3C
CH=C
NH—CO—C6H5
C—NH—NH—C
O
O
N

(S_{38})

car elle présente certaines caractéristiques structurelles communes avec le méthylorange (l'un des indicateurs de pH usuels), à savoir :

1) La présence du groupement *p*-diméthylamino-phényl, identique avec celui du méthylorange :

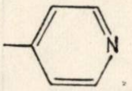


---

[8] M. Vanghelovici et C. Demetresco, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 89 (1961); **9**, 291 (1962).

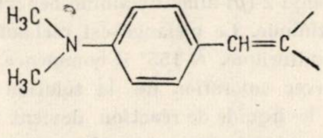
[9] C. Demetresco, « Thèse » Université de Bucarest, mai 1962.

2) Un caractère basique, imprimé par la présence du noyau pyridinique :



3) L'existence de systèmes polyconjugués d'électrons π qui déterminent des phénomènes de conjugaison de type $\pi - \pi$ et $\pi - p$ et d'hyperconjugaison de type $\pi - \sigma$, phénomènes qui se manifestent aussi en milieu acide, où la couleur est due à la forme quinoïdique à chromophores croisés, responsable de la variation de la couleur en fonction du pH.

L'étude du spectre d'absorption de l'hydrazide S_{38} dans l'ultraviolet et dans le domaine visible nous a permis d'établir que ce groupement structurel, similaire au méthylorange, est un chromophore puissant, la substance étudiée présentant une absorption très intense dans le domaine visible. En effet, la substitution du groupement aminique ($-NH_2$) sur le noyau aromatique introduit deux électrons π et une orbitale supplémentaire, dont l'interaction avec le cycle aromatique donne naissance à une délocalisation supplémentaire des électrons π. De cette manière, le niveau de l'état excité est modifié[10] et la probabilité de transition augmente.[11]



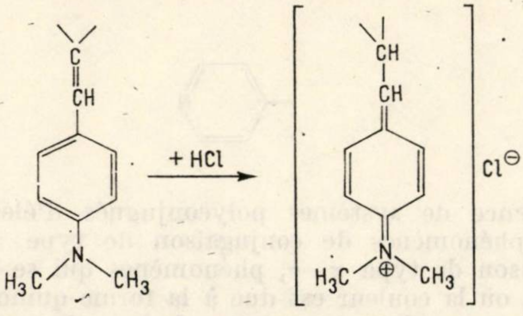
La substitution par des groupements méthyle à l'atome d'azote aminique donne naissance à un déplacement bathocrome et hyperchrome, effet que nous attribuons tant à la diminution du potentiel d'ionisation de l'azote, qu'à un effet d'hyperconjugaison du groupement $-CH_3$ avec le sextuor aromatique.

Les modifications structurelles possibles, conjointement avec la variation du pH, expliquent pourquoi la couleur de cette nouvelle hydrazide (S_{38}) est modifiée en fonction du pH : dans la solution d'une base forte elle prend la couleur jaune et dans la solution d'un acide fort, la couleur devient rouge-violet.

Le changement de couleur, en fonction du pH, est dû à la possibilité d'apparition d'une forme quinoïdique par l'addition d'un proton au doublet électronique non-participant de l'atome d'azote aminique, conformément au schéma de la réaction :

---

[10] A. Herzfeld, *Chem. Rev.*, **41**, 233 (1947).
[11] Sklar, *Rev. Med. Phys.*, **14**, 232 (1942).



Compte tenu de ces faits, l'hydrazide S_{38} peut remplir avec succès le rôle de nouvel indicateur pour la titrimétrie acido-basique en milieux aqueux et anhydres.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La synthèse du composé est réalisée de la manière suivante : on mélange intimement dans un mortier 0,73 g de phényl-2-(*p*)-diméthylamino-benzylidène-4-oxazolone-5 avec 0,71 g d'hydrazide de l'acide isonicotinique. Le mélange est réchauffé sous pression réduite (4 mm col. Hg) sur un bain d'acide sulfurique. À 155° il commence à s'amollir et à 157° il se produit une ébullition violente, avec coloration de la solution en rouge sang. À 159° a lieu la fusion totale du mélange et le liquide de réaction devient immédiatement très visqueux. Après refroidissement pendant 10 minutes sous vide, on reprend la masse de réaction avec de l'éthanol chaud, en vue de l'élimination des résines. On a obtenu des cristaux colorés en orange, avec le point de fusion : 273° (de l'éthanol). Rend = 90 %.

Le composé se présente sous forme de poudre microcristalline, de couleur orange, très soluble en diméthylformamide, pyridine et dioxanne, soluble en benzène, éthanol, méthanol, propylèneglycol, éthylèneglycol et glycérine, insoluble dans l'eau.

Après des tentatives répétées, nous avons abouti à la conclusion que la substance peut être utilisée comme indicateur, sous forme d'une solution 0,025 M (1 %) en diméthylformamide, 5 gouttes pour chaque épreuve à déterminer.

Lors du titrage d'une base forte (NaOH) avec un acide fort (HCl), le virage a lieu par passage du jaune au jaune-orange. Le changement de couleur, lors de l'adjonction d'une très petite quantité d'acide est brusque, ce qui confère à ces déterminations la précision nécessaire.

Pour le titrage d'un acide fort avec une base forte, il est nécessaire d'utiliser une solution de comparaison (témoin) en vue de préciser le point d'équivalence.

Pour établir le domaine de virage de l'indicateur, nous avons déterminé l'extinction (respectivement le coefficient molaire total d'extinction ε_a) à l'aide d'une série de solutions-tampon, ayant le pH bien précisé. Nous avons calculé le degré de transformation α de l'indicateur par l'intermédiaire de la relation

$$\alpha = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}$$

où ε_1 représente la coefficient molaire d'extinction de l'indicateur bicolore dans la forme non quinoïdique (en milieu basique) et ε_2 est le coefficient molaire d'extinction de l'indicateur dans la forme quinoïdique (en milieu acide) ; pour le cas de l'indicateur proposé par nous, $\varepsilon_1 = 3320$ et $\varepsilon_2 = 200$.

Utilisant deux paramètres (α et la valeur du pH dans les solutions-tampon utilisées), on a effectué la courbe caractéristique de l'indicateur (dans la domaine du saut de 0,1 jusqu'à 0,9), en fonction des valeurs du pH des solutions-tampon. Il en résulte que le domaine de virage de l'indicateur est situé entre les valeurs du pH : 4,0–5,8.

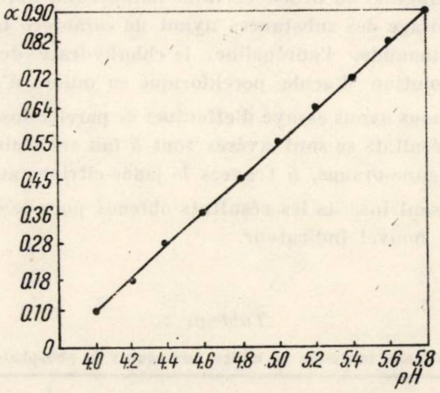


Fig. 1. — Variation du degré de transformation de l'indicateur α dans le domaine du saut 0,1–0,9, en fonction des valeurs du pH.

Pour déterminer l'extinction, nous avons utilisé un spectrophotomètre Bekman DK 2A (λ = 483 nm ; temps de résolution = 0,2 s). *

Nous avons vérifié l'exactitude du dosage des substances à caractère basique, à l'aide de cet indicateur, par de nombreuses déterminations titrimétriques en milieux aqueux ($Na_2B_4O_7.10H_2O$; $Na_2HPO_4.12H_2O$; NH_3 etc).

Les résultats obtenus pour le dosage du borax sont inscrits dans le tableau 1

Tableau 1

Résultats obtenus au dosage du $Na_2B_4O_7$. 10 H_2O

N° crt.	Epreuve (g)	Quantité trouvée au dosage		Erreur rapportée à la moyenne	Calcul statistique
		g	%		
1	0,7022	0,7024	100,02	+0,03	M = 99,99
2	0,6844	0,6845	100,01	+0,02	n = 10
3	0,6988	0,6986	99,97	−0,02	S = ± 0,0221
4	0,6777	0,6776	99,98	−0,01	
5	0,7044	0,7042	99,97	−0,02	S_M = ±0,007
6	0,7062	0,7064	100,02	+0,03	α = 0,95
7	0,6851	0,6852	100,01	+0,02	t_α = 2,26
8	0,6902	0,6902	100,00	+0,01	
9	0,7006	0,7004	99,97	−0,02	A = 99,99±0,01582
10	0,6976	0,6974	99,97	−0,02	

---

* Nous exprimons nos vifs remerciements à M. le Dr Gh. Toba, Chef du Laboratoire central de Toxicologie Industrielle du ministère de l'Industrie chimique de Roumanie, pour l'amabilité d'avoir mis à notre disposition les appareils mentionnés.

En tenant compte du fait qu'on peut utiliser avec succès le nouveau composé comme indicateur dans la protométrie en milieu aqueux, nous nous sommes proposé d'élargir le domaine de son emploi aussi à la protométrie anhydre.

On sait que dans ce domaine des difficultés surgissent en ce qui concerne la possibilité de saisir exactement le virage si on utilise certains indicateurs, notamment le méthylviolet ou le cristalviolet, pour le dosage des substances ayant un caractère basique (comme par exemple l'isoniazide, la nicotinamide, l'adrénaline, le chlorhydrate de pyridoxine, le phosphate de codéine) avec une solution d'acide perchlorique en milieu d'acide acétique glacial.

Pour cette raison, nous avons essayé d'effectuer de pareils dosages en présence du nouvel indicateur proposé. Les résultats se sont avérés tout à fait satisfaisants, le virage de l'indicateur étant très net (du jaune-orange, à travers le jaune-citrine, au rose-violet).

Dans le tableau 2 sont inscrits les résultats obtenus pour le dosage du phosphate de codéine en présence de ce nouvel indicateur.

Tableau 2

Résultats obtenus au dosage en milieu non aqueux du phosphate de codéine

N° crt	Epreuve (g)	Quantité trouvée au dosage		Erreur par rapport à la moyenne	Calcul statistique
		g	%		
1	0,5274	0,5272	99,96	−0,03	$M = 99,99$
2	0,4975	0,4977	100,04	+0,05	$n = 10$
3	0,5022	0,5020	99,96	−0,03	$S = \pm 0,0312$
4	0,5061	0,5060	99,98	−0,01	
5	0,5102	0,5102	100,00	+0,01	$S_M = \pm 0,0098$
6	0,5212	0,5210	99,96	−0,03	$\alpha = 0,95$
7	0,5055	0,5054	99,98	−0,01	$t_\alpha = 2,26$
8	0,4992	0,4992	100,00	+0,01	
9	0,5144	0,5146	100,03	+0,04	$A = 99,99 \pm 0,0221$
10	0,5076	0,5078	100,03	+0,04	

CONCLUSIONS

1) En nous appuyant sur la similitude de structure chimique et du comportement en solutions acides et basiques, entre le méthyl-orange et un nouveau composé, synthétisé par nous : l'isonicotinoyl-hydrazide de l'acide α-benzoylamino-(*p*)-diméthylamino-cinnamique (S_{38}), nous avons établi qu'il peut être utilisé comme un nouvel indicateur de pH, dans la protométrie aqueuse et anhydre (au dosage des bases avec l'acide perchlorique, en milieu d'acide acétique glacial).

2) Le nouvel indicateur doit être employé sous forme d'une solution 0,025 M en diméthylformamide (5 gouttes pour chaque épreuve dont on fait le dosage).

3) Lors du titrage, en milieu aqueux, d'une base forte avec un acide fort, en présence de l'hydrazide S_{38} la couleur passe de jaune en orange. Si on effectue le titrage d'un acide fort avec une base forte, le virage a lieu du rouge-violet à l'orange. Dans ce cas il est indiqué que le titrage soit fait en présence d'une solution de comparaison (témoin).

4) Lors du titrage en milieu non aqueux des substances à caractère basique, le virage est très net : du jaune-orange, à travers le jaune-citrine, au rose-violet.

5) Le changement de couleur est brusque et a lieu, lors de l'adjonction d'un très petit excès d'acide (respectivement de base). Ceci confère aux déterminations respectives la précision nécessaire.

6) En appliquant le calcul statistique aux résultats obtenus à ces dosages, effectués à l'aide du nouvel indicateur, on aboutit à la conclusion que le produit (S_{38}) proposé, peut être utilisé comme un très bon indicateur de couleur, acido-basique tant en milieu aqueux, qu'en milieu anhydre.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 71–74 (1971)

POLAROGRAPHICAL REDUCTION OF N.N-BIS-[O,O-DIETHYLTHIOPHOSPHORYLMERCAPTO]-ARYLSULFONYLAMIDES AND N-MONO-[O,O-DIETHYLTHIOPHOSPHORYLMERCAPTO]-ARYLSULFONYLAMIDES

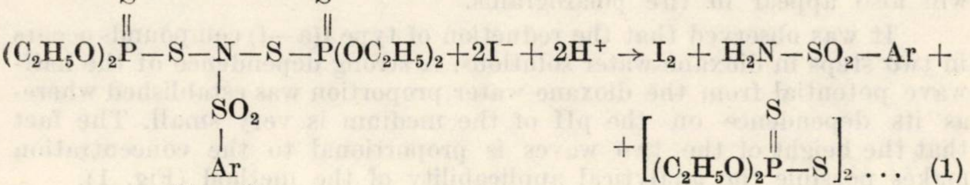
L. FEY, LUCREŢIA ALMASI and A. HANTZ

Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj, Str. Karl Marx 93
and Institute of Chemistry of the Academy, Cluj, Str. Donáth 59

Received December 5, 1969

The polarographical behaviour of N.N-bis-[O,O-diethylthiophosphorylmercapto]-arylsulfonylamides (1) and N-mono-[O,O-diethylthiophosphorylmercapto]-arylsulfonylamides (2) was studied. It was shown, that compounds of type 1 are reduced in two steps, the second wave corresponding to the reduction of intermediate compounds of type 2. The applicability of Hammett equation to the reduction of type 2 compounds is established.

In a previous paper[1] it was established, that N.N-bis-[O,O-diethylthiophosphorylmercapto]-arylsulfonylamides are readily reduced by HI following the reaction:



$$(C_2H_5O)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}-S-\underset{\underset{Ar}{|}}{\underset{SO_2}{\underset{|}{N}}}-S-\overset{S}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2+2I^-+2H^+\rightarrow I_2+H_2N-SO_2-Ar+\left[(C_2H_5O)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}-S\right]_2 \ldots \quad (1)$$

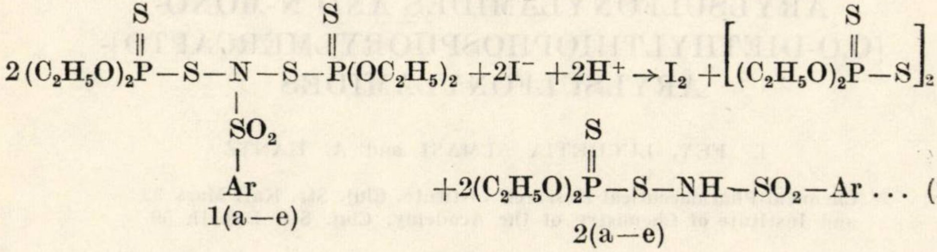
1(a—f)

1	Ar
a	4-$CH_3OC_6H_4$
b	4-$CH_3C_6H_4$
c	C_6H_5
d	4-FC_6H_4
e	4-ClC_6H_4
f	4-BrC_6H_4

---

[1] L. Almasi and A. Hantz, *Chem. Ber.*, **103**, 718 (1970).

The selective reduction i.e. the breaking of only one of the $-\overset{|}{N}-S-$ bonds from the $-S-\overset{|}{N}-S-$ system was also achieved, the reaction occurring following the scheme [1]:



$$2\,(C_2H_5O)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}-S-\underset{\underset{\underset{\textstyle 1(a-e)}{Ar}}{|}}{\underset{SO_2}{\underset{|}{N}}}-S-\overset{S}{\overset{\|}{P}}(OC_2H_5)_2+2I^-+2H^+\rightarrow I_2+\Big[(C_2H_5O)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}-S\Big]_2+2(C_2H_5O)_2\overset{S}{\overset{\|}{P}}-S-NH-SO_2-Ar \quad \underset{2(a-e)}{} \ldots \quad (2)$$

2	Ar
a	$4\text{-}CH_3OC_6H_4$
b	$4\text{-}CH_3C_6H_4$
c	C_6H_5
d	$4\text{-}FC_6H_4$
e	$4\text{-}ClC_6H_4$

It must be emphasized, that all compounds 1(a—e) undergo selective reduction under some conditions, except 1f—(i.e. compound containing bromine as substituent in the *para* position of the benzol ring) — the reduction of which follows only the reaction (1).[1]

It was interesting to compare the polarographical behaviour with the chemical one in order to verify whether the two steps of the reduction will also appear in the polarograms.

It was observed that the reduction of type 1(a—f) compounds occurs in two steps in dioxane-water solutions. A strong dependence of the half-wave potential from the dioxane-water proportion was established whereas its dependence on the pH of the medium is very small. The fact that the height of the two waves is proportional to the concentration makes possible the analytical applicability of the method (Fig. 1).

The $E_{1/2}$ values for the compounds 1(a—f) are given in table 1.

In order to verify whether the type 2 compounds are formed as intermediate steps also in the polarographical reduction of type 1 compounds, the polarographical reduction of 2(a—e) was carried out in the same conditions. The perfect superposition of the curves with those obtained for the second reduction step of type 1 compounds attests this assumption (Table 1).

As already shown, with chemical methods [1] it was not possible to intercept N-mono-[O,O-diethylthiophosphorylmercapto]-4-bromophenylsulfonylamide, but in the polarographical reduction of 1f this appears as possessing the lowest $E_{1/2}$ value from this series of compounds. This fact may be one of the reasons for which this intermediate cannot be intercepted by chemical reduction.

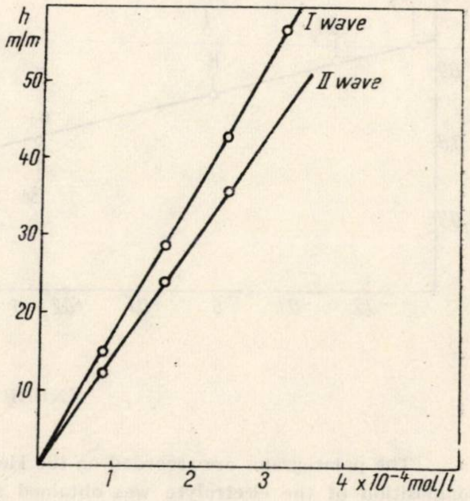


Fig. 1. – Wave height dependence on solution concentration of the compound 1 b.

Table 1

Half-wave potential values of the compounds, referred to the saturated calomel electrode

Compounds	Type – 1 $-E_{1/2}$ Volt		Type – 2 $-E_{1/2}$ Volt
	I	II	
a	0.25	0.92	0.93
b	0.25	0.91	0.91
c	0.26	0.86	0.86
d	0.22	0.96	0.95
e	0.26	0.85	0.84
f	0.26	0.80	—

Since the applicability of Hammett equation[2] for compounds of type 2 was established by acid dissociation –(pK measurements were carried out)–it was interesting to study the applicability of the same equation to the reduction process. By representing $E_{1/2}$ against the σ-Hammett values – (σ-values given by Mc.Daniel are used [3]) – a straight line was obtained with the slope value (ρ) + 0.25 (Fig. 2.). It is worth noting that the haloderivatives show the same deviation as found for other different compound types.[4]

---

[2] I. Zsakó, L. Almasi and A. Hantz, private communication.

[3] D. H. Mc.Daniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).

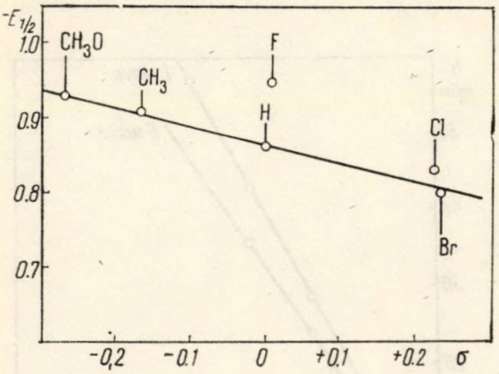


Fig. 2. – Variation of $E^{II}_{1/2}$ values as function of σ-Hammett.

EXPERIMENTAL

The polarograms are recorded on the Heyrowsky LP-60 type polarograph. The optimal composition of the electrolyte was obtained as follows: 20 ml sodium citrate-hydrochloric acid buffer solution, of pH 3, containing also 0.01 % gelatine was mixed with 40 ml dioxane (freshly distilled from sodium). It must be emphasized that only with this composition of the electrolyte are obtained finely shaped curves (Fig. 3). The maximum concentration of the depolarizing compound is 3×10^{-4} mol/l. In the case of a more concentrated solution the maximum suppressing power of gelatine is not efficient enough. The measurements were carried out after removing the traces of oxygen from the solute by passing an inert gas flow.

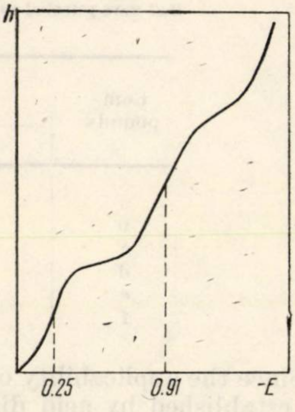


Fig. 3. – Polarographical curve of the compound 1b.

---

[4] N. Bodor, L. Fey and A. Kövendi, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 421 (1966); J. Proszt, K. Györbiro and V. Cielszky, "Polarografia", Ed. Acad. Budapest, 1964, p. 348.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 75–80 (1971)

COPOLYMERS OF CONJUGATED DIENES WITH MALEIC ACID MONOESTERS. II[1]

EFFECT OF CONVERSION ON THE COMPOSITION OF THE ISOPRENE-MONOMETHYLMALEATE COPOLYMER

I. NANU*) and C. ANDREI**)

*) Chair of Macromolecular Chemistry, Polytechnic Institute, Timişoara, K. Marx-Street 3 and

**) Research Laboratory, Combinatul Petrochimic Ploieşti, Brazi, Prahova County

Received July 18, 1970

The effect of conversion on the copolymer composition is presented, resulting that the latter is influenced only when one works with initial monomer compositions in which the isoprene-monomethylmaleate ratio is higher than unity. At ratios equal to or smaller than unity (isoprene-monomethylmaleate) no variation of the copolymer composition with conversion is observed. The reactivity ratios were determined with the help of the integrated form of the copolymer composition equation, whose values are $r_1 = 0.18 \pm 0.12$ and $r_2 = 0$ and they were compared with the values obtained by the differential equation used at very low conversion values.

INTRODUCTION

In the study concerning copolymerization of isoprene with monomethylmaleate, [1] the reactivity ratios for this system were determined, using both the intersection method of Mayo and Lewis [2] and the differential linearized equation method of composition of Fineman and Ross, [3] by carrying out the copolymerizations at conversions below 5%.

The reactivity ratio values showed a marked trend towards alternating copolymerization.

The purpose of the present work is to show the effect of conversion on the isoprene-monomethylmaleate copolymer composition.

Also, the reactivity ratios obtained with the help of the integrated form of the copolymer composition equation are compared with those obtained with the help of the differential form of the equation and presented in the above mentioned work.

[1] Part I: I. Nanu and C. Andrei, *Rev. Roumaine Chim.* (in print).

[2] F. R. Mayo and F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).

[3] M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, **5**, 259 (1950).

EXPERIMENTAL

The materials ,used (isoprene, monomethylmaleate, cyclohexanone and AIBN) had the same characteristics as those shown by the authors in the previous work.[1]

The copolymerization process was carried out according to the process described in the above mentioned work, except that the reactions were carried out at higher conversion values, but without exceeding 40 %.

The analysis of the copolymer composition was carried out by elementary microanalysis, completed by the potentiometric titration analysis of the non-reacted monoester at the moment when the copolymerization reaction was stopped.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to emphasize the effect of the conversion on the composition of the isoprene-monomethylmaleate copolymer, the copolymerization of two initial monomer compositions was observed (Fig. 1).

Curve 1 (Fig. 1) shows the variation of the copolymer composition as a function of the conversion, for an isoprene-monomethylmaleate molar ratio of $[M_1]_0 : [M_2]_0 = 1 : 1$ in the feed composition, while curve 2 shows the same variation for a molar ratio of $[M_1]_0 : [M_2]_0 = 4.95 : 1$. It may be observed that at a molar ratio equal to the unity of the two monomers in the feed composition, no variation appears in the copolymer composition as a function of the conversion, thus obtaining an alternating copolymer.

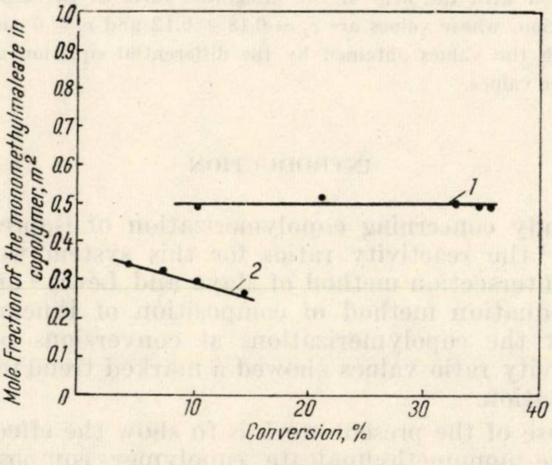


Fig. 1. — Effect of conversion on the composition of the isoprene-monomethylmaleate ($M_1 : M_2$) copolymer.

1, Molar ratio in the feed composition, $[M_1]_0 : [M_2]_0 = 1 : 1$; 2, Molar ratio in the feed composition, $[M_1]_0 : [M_2]_0 = 4.95 : 1$.

The lack of variation in the copolymer composition as a function of conversion was manifest also when using feed compositions whose isoprene-monomethylmaleate ratio was below the unity.

When working with molar ratios of isoprene-monomethylmaleate higher than unity, a variation of the copolymer composition as a function of conversion was rendered evident and the copolymer structure was no more alternating.

Taking this fact into account, the question arose as to what extent the reactivity ratios (r_1 and r_2), determined by using the differential form of the composition equation, describe the system, when the copolymer equation holds true.

It was shown that the classical methods, currently used for determining the reactivity ratios by using the differential form of the copolymer composition equation, show some shortcomings.[4]

The most important shortcoming common for these techniques, concerns the fact that they do not take into consideration a change in the monomer composition at low conversion values.

This approximation is convenient when reactivities are similar, but when they are highly different, even 2—3% of conversion could determine a significant change in the monomer composition.

The reactivity ratios obtained for systems like ethylene-dibutylfumarate[5] and butadiene-acrylic acid[6] at low conversion values, below 5%, do not describe the systems when the copolymer equation holds true.

The disadvantages of these methods could be obviated by using the integrated form of the copolymer composition equation, established by Mayo and Lewis[2] but this requires much more calculation.

This integrated form of the equation however, renders evident the influence of the conversion factor on the copolymer composition.

In order to establish the reactivity ratios by this last method, copolymerizations with different feed compositions at higher conversion values were carried out and the experimental results are shown in table 1.

Using these results, a network of straight lines was plotted in the r_1 and r_2 co-ordinate system, with the help of the integral equation :

$$r_2 = \frac{\log\{[M_2]_0|[M_2]\} - 1|p \log \dfrac{1 - p\cdot [M_1]|[M_2]}{1 - p\cdot [M_1]_0|[M_2]_0}}{\log\{[M_1]_0|[M_1]\} + \log \dfrac{1 - p\cdot [M_1]|[M_2]}{1 - p\cdot [M_1]_0|[M_2]_0}}$$

where :

— $[M_1]_0$ and $[M_2]_0$ represent the initial concentrations, in moles,

— $[M_1]$ and $[M_2]$, the monomer moles not reacted the very moment copolymerization was stopped and the copolymer composition was determined, and

---

[4] D. R. Montgomery and C. E. Fry, *J. Polymer Sci., part C*, **6(25)**, 59 (1968).

[5] R. Roberts, R. D. Lundberg and N. L. Zutty, *J. Polymer Sci.*, **3**, 3977 (1965).

[6] C. F. Frank, G. Kraus and H. J. Haefner, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1600 (1952).

Table 1

Radicalic copolymerization of isoprene (M_1) with monomethylmaleate (M_2)

Test No	Feed composition		Copolymer composition		Nonreacted monom. concentration		Reaction time	Conversion	Copolymer analysis		$[M_1]_0 : [M_2]_0$	$[M_1] : [M_2]$
	$[M_1]_0$ Moles	$[M_2]_0$ Moles	m_1 Moles	m_2 Moles	$[M_1]$ Moles	$[M_2]$ Moles	min.	%	C %	H %		
C_{46}	0.1977	0.0399	0.01077	0.00507	0.18693	0.03483	180	7.49	68.29	8.43	4.954	5.366
C_{48}	0.1977	0.0399	0.02375	0.00833	0.17395	0.03157	420	14.52	71.34	8.95	4.954	5.509
C_{59}	0.2143	0.0387	0.02560	0.00782	0.18870	0.03088	180	14.83	71.29	8.94	5.793	6.111
C_{64}	0.1452	0.0757	0.02276	0.01334	0.12244	0.06236	180	16.63	66.00	8.04	1.918	1.963
C_{65}	0.2199	0.0387	0.01054	0.00600	0.20936	0.03270	180	7.48	66.31	7.98	5.682	6.402
C_{66}	0.0749	0.1163	0.02696	0.02841	0.04794	0.08789	180	27.32	60.14	7.00	0.644	0.545
C_{67}	0.2498	0.0232	0.01177	0.00448	0.23803	0.01872	180	6.88	70.50	8.82	10.767	12.715
C_{68}	0.2798	0.0067	0.00999	0.00265	0.26981	0.00405	180	5.16	74.00	9.38	41.760	66.619
C_{69}	0.0139	0.1454	0.00873	0.00930	0.00517	0.13610	180	9.10	60.04	7.01	0.095	0.037
C_{79}	0.1000	0.1000	0.03643	0.03576	0.06357	0.06424	420	36.00	60.80	7.11	1.000	0.989

— Reaction temperature: 70°; Initiator: [AIBN] $\times 10^3 = 0.91$ moles;
— Theoretical value of C and H of an alternating copolymer: %C, 60.59; % H, 7.11.

— p is an integrating variable :

$$p = (1 - r_1)/(1 - r_2).$$

The intersection point of these straight lines (fig. 2) shows the value of the reactivity ratios :

$$r_1 = 0.18 \pm 0.12 \text{ and } r_2 = 0.$$

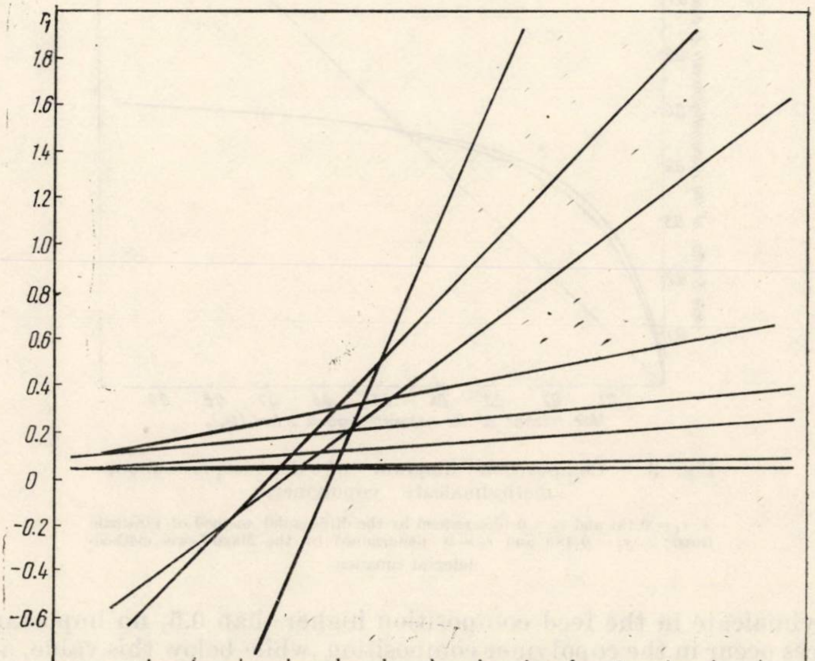


Fig. 2. — Determination of reactivity ratios by the Mayo-Lewis method (integral equation) for isoprene-monomethylmaleate.

Comparing these values with those obtained both by the intersection method of Mayo and Lewis and by the linearized method of Fineman and Ross at small conversion values (below 5%),[1] it can be observed that the value of r_1, obtained with the help of the differential equation shows a very small difference.

Figure 3 shows the variation of the monomethylmaleate content in the copolymer, as a function of its variation in the feed composition.

These curves were plotted with the help of the reactivity ratios obtained by the two methods (differential and integral).

From the figure, it can be observed that at molar fractions of mono-

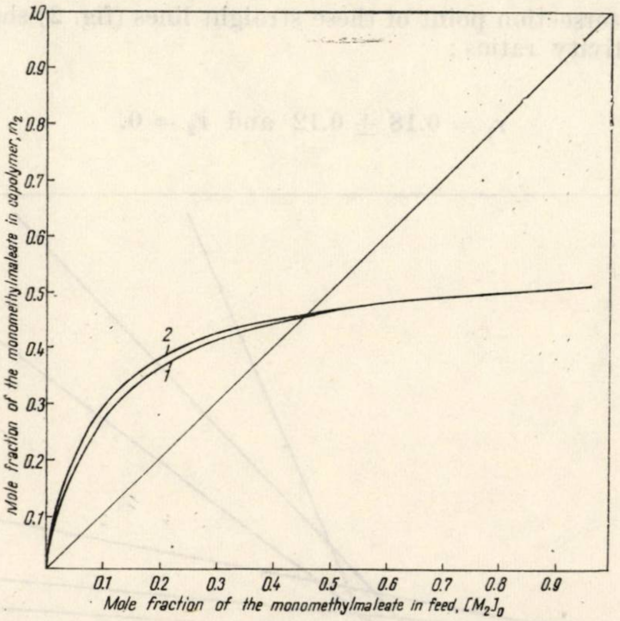


Fig. 3. — Composition diagram of the isoprene-monomethylmaleate copolymer,

1, $r_1 = 0.151$ and $r_2 = 0$ (determined by the differential method of Fineman-Ross); *2*, $r_1 = 0.180$ and $r_2 = 0$ (determined by the Mayo-Lewis method-integral equation).

methylmaleate in the feed composition higher than 0.5, no important differences occur in the copolymer composition ,while below this value, a small difference is observed, which shows the small influence of the conversion effect on the copolymer composition.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 81–86 (1971)

ACTIVITY AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE CATALYST MOLYBDENUM OXIDE-BISMUTH OXIDE DOPED WITH IRON OXIDE

A. POPESCU, A. SZABO, A. IONESCU and D. ANGHEL

Faculty of Chemistry
Chair for Technological Chemistry,
Laboratory of Catalysis
Bucharest, Spl. Independenţei 89

Received July 15, 1970

One has studied the influence of the addition of iron oxide on the activity of the catalyst molybdenum oxide-bismuth oxide (55.3% MoO_3; 44.7% Bi_2O_3) in the oxidation reaction of methyl alcohol via formic aldehyde. The addition concentration in the catalyst varied from 1.27 to 23.68% Fe_2O_3. The activity of the studied catalyst increases with the increase in iron oxide, reaching a maximum for the catalyst containing 5.52% (96–97%) of it. By continuing to increase the iron oxide content one produces first a sudden decrease and then an asymptotic decrease of the activity, reaching a value of 38% for the catalyst with a 23.68% content. One has pointed out the existence of a correlation between the catalytic activity of these catalysts and the electronic properties on behalf of possible electronic transitions during the oxidation.

The oxidation reaction of methyl alcohol via formic aldehyde on oxide catalysts forms the object of several recently published works.[1–5]

In a series of former papers we have presented the experimental results referring to certain physical properties of the systems $MoO_3-Fe_2O_3$ and $MoO_3-Bi_2O_3$ and their activity in this reaction,[6–10] as well as the

---

[1] D. G. Kolovertnov, G. K. Boreskov, V. A. Dzisko, B. I. Popov, D. V. Tarasova and G. G. Belughina, *Kinetica i Kataliz*, **6**, 1052 (1965).

[2] P. Jiru, B. Wichterlova and J. Tichy, Proc. Intern. Congr. Catalysis 3rd, Amsterdam, 1964, North-Holland Publ. Co-Amsterdam, I, 199 (1965).

[3] G. D. Klissourski and G. Bliznakov, *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.*, **18**, 549 (1965).

[4] S. K. Bhattacharyya, K. Jahakiram and N. D. Ganguly, *J. Catalysis*, **8**, 128 (1967).

[5] B. I. Popov, E. V. Artamonov, V. A. Liando and L. A. Sazonov, *Kinetica i Kataliz*, **9**, 278 (1968).

[6] A. Popescu, A. Szabo and I. V. Nicolescu, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **17**, 602 (1966).

[7] A. Popescu, A. Szabo, and A. Ionescu, *Analele Univ. Bucureşti. Ser. St. Nat. Chimie*, 16, 2, 33 (1967).

[8] A. Popescu, E. Segal, A. Ionescu and A. Szabo, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 79 (1969),

[9] A. Popescu, A. Ionescu and I. V. Nicolescu, *Analele Univ. Bucureşti Ser. St. Nat. Chimie*, **15**, *2*, 41 (1966).

[10] A. Popescu, E. Segal, E. Bădărău and D. Fătu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 471 (1967).

influence on these systems of metallic oxide additions.[9-13] In a recent paper we have drawn attention to the fact that of the additions of vanadium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc, the addition of iron oxide is the only one that gives way to a considerable increase in the $MoO_3-Bi_2O_3$ activity.[13]

In order to obtain more details on the behaviour of the catalyst $MoO_3-Bi_2O_3$ containing an iron oxide addition, we have extened the range of doped catalyst from one to nine. In this way the concentration in the addition varies from 1.27 to 23.68%. This allows us a precise delimitation of the zone of maximum activity of the catalyst.

One has studied, for the same reasons, the variation of electric conductivity *versus* chemical composition of the catalysts as well as *versus* temperature.

EXPERIMENTAL

The basic catalyst $MoO_3-Bi_2O_3$ with 55.3% molybdenum oxide and 44.7 bismuth oxide has been obtained by a method of coprecipitation described in a former paper.[7] The catalysts doped with iron oxide were obtained by impregnating the basic catalyst with an iron nitrate, so that after drying and thermic treatment at 420°, the catalyst has an iron oxide content between 1.27 and 23.68%. The chemical composition of the catalysts prepared is given in table 1.

Table 1

Chemical composition of catalysts

No catalyst	% MoO_3	% Bi_2O_3	% Fe_2O_3
1	55.30	44.70	—
2	54.60	44.13	1.27
3	53.73	43.43	2.84
4	53.15	42.96	3.89
5	52.25	42.23	5.52
6	50.83	41.08	8.09
7	49.22	39.79	10.99
8	47.41	38.32	14.27
9	45.53	36.80	17.67
10	42.27	34.05	23.68

[11] A. Popescu, A. Szabo and I. V. Nicolescu, *Analele Univ. București Ser. St. Nat. Chimie*, **15**, *2*, 93 (1966).

[12] A. Popescu, A. Szabo, A. Ionescu and A. Stănculescu, *Analele Univ. București Ser. St. Nat. Chimie*, **16**, *2*, 9 (1967).

[13] A. Popescu and A. Szabo, *Rev. Roumaine Chim.* **15**, 1197 (1970).

The activity of the catalysts was estimated by carrying out the oxidation reaction of methyl alcohol via formic aldehyde, in an outfit described formerly.[6] The parameters of the reaction namely: the temperature and space velocity were established for the same values as those used in the study of the doping with metallic oxides of the catalyst $MoO_3-Bi_2O_3$ [13].

The measurements of electrical conductivity were carried out in a formerly described outfit.[12] The measurements of electric conductivity were performed in the temperature range 200°–500° in the open at normal pressure, as well as in nitrogen current at constant flow rate (20 l/h). One has used tabletted catalyst samples previously degassed at 200° and 10^{-2} mm Hg pressure. The degassing of samples is necessary for the evacuation of foreign gas traces eventually adsorbed on the surface and which could influence the values of electric conductivity.

Catalyst activity

The activity of the catalysts shown in table 1 was estimated according to the conversion yield of methyl alcohol into formic aldehyde.

Results of the activity of catalysts with variable iron oxide content are given in figure 1 for the optimum temperature condition of 300°.

One notices that as the iron oxide content in the catalyst increases from 1.27% to 5.52%, the activity increases, too, reaching a maximum (96–97%) for a 5.52% content of iron oxide. The steady increase in the iron oxide content in the catalyst, produces a sudden decrease (41%) of the activity in the concentration range 5.52–10.99%, after which the activity decreases asymptotically, reaching 38% for a 23.68% iron oxide content. We must underline that the maximum activity corresponds to a 0.095 mol Fe_2O_3/1 mol MoO_3 content, a fact also pointed out in a previous work.[13]

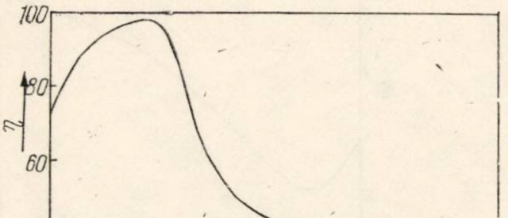


Fig. 1. — Variation of the activity for $MoO_3-Bi_2O_3$ catalyst with respect to the amount of Fe_2O_3 admixture at 300°.

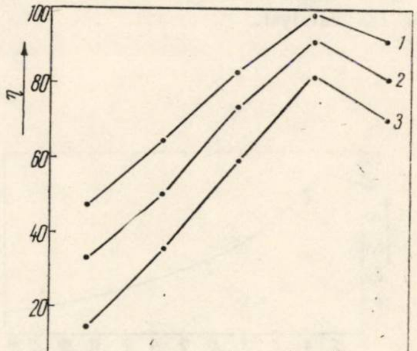


Fig. 2. — Variation of the activity for catalyst 5 in respect of temperature at the space velocities:

1, 4 Nl mixture/g catalyst/h; *2*, 6 Nl mixture/g catalyst/h; *3*, 8 Nl mixture/g catalyst/h.

The influence of the reaction temperature on the activity of the catalyst with an optimum activity (catalyst 5) is shown in figure 2.

In the temperature range 180−340° one obtains a maximum activity for a temperature of 300°. One may also notice that for a temperature increase of 120° in the range 180−300°, the yield in formic aldehyde presents a leap of 45 %. The decrease in activity at temperatures over 300° is due to the fact that in this thermal domain the secondary carbon oxide forming reaction begins to have a noticeable effect.[11]

Electric conductivity

The measurements of electrical conductivity variations according to temperature which were carried out by us have shown that the value of electric conductivity in air is higher than in nitrogen. Based on these data we can draw the conclusion that these catalysts are semiconductors of type N[7].

To be able to follow the influence of doping with iron oxide on the electronic properties of the basic catalyst, respectively on the energetic position of the additional levels created by the added iron oxide, we have thought it necessary to present in figure 3 the dependency of the activation energy of the electric conductivity on the content in iron oxide of the respective catalysts.

In this way one may appreciate the adsorption possibility on the catalysts under study of the particles with acceptor character. This appreciation allows to draw certain conclusions as to the adsorption possibility of the methyl alcohol and oxygen molecules in the case of the oxidation reaction of methyl alcohol *via* formic aldehyde.

Taking into account the fact that the oxidizing reaction of methyl alcohol depends on the electronic transitions between the catalysts and the reactants, we have studied the variation of the electric conductivity according to the chemical composition of the catalysts. Figure 4 gives the isotherm of the electrical conductivity in air at 300° *versus* the iron oxide content of the catalyst.

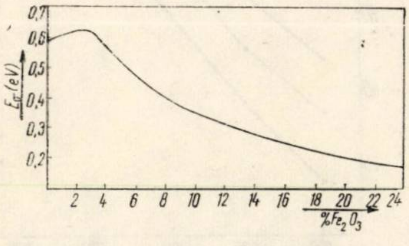


Fig. 3. — Activation energy of electrical conductivity of the $MoO_3-Bi_2O_3$ catalyst with respect to the amount of F_2O_3 admixture.

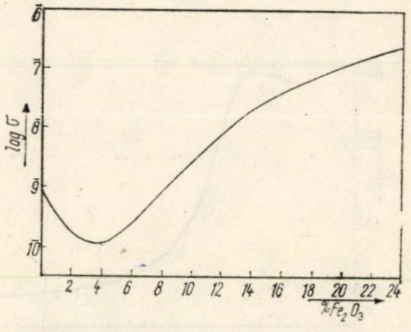


Fig. 4. — Electrical conductivity isotherm at 300° for the $MoO_3-Bi_2O_3$ catalyst function of the amount of F_2O_3 admixture.

The above figure shows that the range of minimum electrical conductivity corresponds to catalysts containing small percentage of iron oxide (1.27−5.52 %).

By comparing the results in figure 3 and 4 one notices that the minimum electrical conductivity in figure 4 corresponds to catalysts having an activation energy of the electric conductivity between 0.5 and 0.6 eV, i.e. to catalysts with higher values of activation energy.

---

[11] M. Dente and A. Collina, *Chimica e Industria*, **47**, 821 (1965).

DISCUSSIONS

The experimental results show clearly the influence of the chemical composition of catalysts on their actual activity during the oxidizing reaction of methyl alcohol via formic aldehyde as well as on their electrical properties.

The different behaviour of the catalysts shown in table 1, due to the different content of iron oxide, may be explained according to some previous consideration,[13] namely that the catalyst $MoO_3-Bi_2O_3$ contains besides bismuth molybdate a small excess of molybdenum oxide.

By introducing the additional iron oxide, due to this excess, iron molybdate appears in the structure of the catalyst, as a consequence of the thermic processing. One must notice that iron molybdate has a special activity in the oxidizing reaction of methyl alcohol via formic aldehyde.[1,6,8,15] In this way the increase of activity of the catalysts, up to a 5.52% concentration of iron oxide, is due to the appearance and growth of the amount of iron molybdate. The fact that one notices a subsequent decrease in the activity may be explained by the consumption of the molybdenum oxide excess and the appearance of the free iron oxide. Iron oxide promotes the conversion of methyl alcohol, but on the other hand diminishes the selectivity in the studied reaction.[15]

Structural changes due to the different chemical composition cause changes in the concentration and electronic structure of the catalysts. By comparing the values of electrical conductivity in figure 4 and those of an actual chemical activity (figure 1) for this class of catalysts used in the oxidizing reaction of methyl alcohol, one notices that to low values of the electronic concentration there correspond high yields in the oxidizing reaction. (This remark may be made based on the known relationship between electric conductivity and electronic concentration $\sigma = e.n\mu$ where e stands for the electron's charge, n for the concentration in charges of electricity, μ for the mobility of the charges of electricity. This allows us to consider that the determining stage of the rate in the studied reaction is the desorption of the final reaction products and the release of the electrons retained by these during adsorption. For a small concentration of charge carriers (electrons, as the studied catalysts are of type N) the re-entering into the network of the electrons retained by adsorption takes place much easier since the network presents a much lower potential barrier.[16] In the case of an increased electronic concentration (catalysts with high electric conductivity) the electronic potential barrier will be high. Thus re-entering into the network of the electrons retained on the surface by the adsorbed products is more difficult, and the activity of the catalysts must therefore be smaller, a fact that can be observed in the case of the catalysts with an iron oxide content of 10 to 24%.

---

[15] H. Adkins and W. R. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1512 (1931).
[16] K. Hauffe, *Adv. Catalysis*, **7**, 6 (1955).

The antibatic variation of the electrical conductivity (figure 4) and of the activation energy of the electrical conductivity (figure 3) *versus* chemical composition is explained by the fact that the change in the electronic concentration brings about the displacement of the position of Fermi's level.

To conclude, the experimental data show that for this class of catalysts there exist certain correlations between the activity and the electrical properties.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 87–88 (1971)

HYDRIERUNGSREAKTIONEN AM Ni-KATALYSATOR MIT Fe- IND Cu-ZUSCHLÄGEN, DEREN VERSTÄRKENDE ODER ABSCHWÄCHENDE WIRKUNG DURCH DIE INDIVIDUELLEN EIGENSCHAFTEN DER JEWEILIGEN SUBSTRATMOLEKÜLE VERURSACHT WIRD

A. KRAUSE

aus dem Institut für anorganische Chemie der A. Mickiewicz Universität, Poznań (Polska)

Eingegangen am 5. Juni 1970

Es wird ein Reaktionsmechanismus der Benzol- und Glukosehydrierung entwickelt, wobei im ersten Fall der Hydridwasserstoff, im zweiten Fall der atomare Wasserstoff das hydrierende Agens ist.

Nach Juliard und Herbo[1] ist Nickel ein guter Katalysator für die Benzolhydrierung, die sich jedoch durch kleine Zusatzmengen von Fe oder Cu verschlechtert. Dagegen findet Yoshikawa,[2] daß derartige Zuschläge die Aktivität des Ni-Katalysators verstärken können, wenn es sich um die Hydrierung von Glukose und Dextrinen handelt. Noch komplizierter ist in dieser Hinsicht das Furfurol,[3] indem der eine oder der andere metallische Fremdzuschlag insoferen verstärkend wirkt, als er den Reaktionsverlauf und dessen Richtung mit der Bildung verschiedenartiger Hydrierprodukte selektiv beeinflussen kann.

Es ist kaum anzunehmen, daß die Fremdzuschläge den Ni-Katalysator je noch Bedarf verbessern oder verschlechtern. Vielmehr liegt jedesmal derselbe metallische Mehrstoffkatalysator mit der gleichen Aktivität vor, deren Ausmaß jedoch von den am Umsatz beteiligten Substratmolekülen bzw. deren strukturellen Eigentümlichkeiten beeinflußt wird. Es sei dies an zwei Beispielen näher erläutert, nämlich der Hydrierung des Benzols und der Glukose.

Nach einer vom Verfasser angegebenen Theorie[4] sind die aktiven Zentren eines Katalysators stets dualistisch. Da Nickel kein Edelmetall ist, so sind die don.Ni-Zentren in einem gewissen Überschuß neben den def.Ni-Zentren vorhanden. Die don.-Zentren sind die latent kationischen

---

[1] A. Julliard und C. Herbo, *Bull. Soc. chim. belges*, **47**, 717 (1938); A. Agliardi, *Atti Reale Acad. Sci. Torino*, **77**, 82 (1941).

[2] K. Yoshikawa, *Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res.* (*Tokyo*), **24**, 513 (1934).

[3] G. Nafta, R. Rigamonti, und E. Beati. *Chimica e Industria*, **23**, 117 (1941).

[4] A. Krause, *Monatsh.*, **96**,, 1134 (1965).

Donatorradikale (eine Lewis-Base) mit quasifreien Elektronen, während die def.-Zentren (eine Lewis-Säure) als defektelektronische, latent anionische Akzeptorradikale betrachtet werden.[4] Durch den Cu- und Fe-Zuschlag (s. oben) kommen noch weitere def.- und don.-Zentren hinzu. Beim Eisen, das ein ausgesprochen unedles Metall ist, liegt ein großer Überschuß an don.-Zentren vor.[4] An beiden Zentren kann nun der für die Hydrierung notwendige Wasserstoff wie folgt aktiviert werden: 2 don. $M\text{-} + H_2 \rightarrow 2\ \text{don}\ ^{+}2H^{-}$ und def. $M\text{-} + H_2 \rightarrow$ def. $M-H+H$ Man hat also den anionischen H^{-}- Wasserstoff und den latent kationischen, atomaren Wasserstoff zur Verfügung, die sich übrigens teilweise, und zwar rekombinationsähnlich liquidieren können ($M = \text{Metall}$):

$$\text{don.}Mo^{+}H^{-} + H \rightleftharpoons H_2 + \text{don.}M\text{-}$$

Für die Hydrierung des Benzols eignet sich am besten der Hydridwasserstoff, da es hier um die Aufhebung der $>C = C<$ Doppelbindungen geht, zwischen welche sich die H^{-} - Leitungselektronen (ähnlich wie bei der hydrierenden Krackung [5,6]) einschieben: $6\ \text{don.}M\text{-} + 3\,H_2 + {} + C_6H_6 \rightarrow 6\ \text{don.}M^{+}\ 6H^{-} + C_6H_6$

$$\rightarrow C_6H_{12} + 6\ \text{don.}M\text{-}\ \text{usw.}$$

Der atomare Wasserstoff würde hier kaum etwas ausrichten, zumal Benzol latent kationisch ist und sich an den latent anionischen def.-Zentren des Katalysators vorlagert, wodurch auch die Erzeugung von atomaren Wasserstoff beeinträchtigt wird. Wenn aber zuviel Hydrierwasserstoff entstehen sollte, was besonders durch den Fe-Zuschlag erfolgen könnte (s. oben), so würde, da der Hydrierwasserstoff, wie erst kürzlich erkannt wurde, auch dehydrierend wirken kann,[2] eine Rückreaktion eintreten, indem H^{-} ein latent kationisches H-Atom vom Substrat unter H_2-Bildung aufgreift. Die Ausbeute an hydriertem Benzol wäre dann geringer.

Bei der Hydrierung der Glukose liegen die Dinge anders. Hier ist, da es sich um die Aldehydgruppe, d.h. um die Hydrierung ihres latent anionischen O-Atoms handelt, der H^{-} - Wasserstoff nicht am Platze, sondern der latent kationische, atomare Wasserstoff, der an den def.-Zentren entsteht, die übrigens durch die Fremdzuschläge noch zahlreicher werden, wonach der Hydrierungseffekt stärker hervortreten dürfte. Der Hydridwasserstoff ist hier zwar, wie gesagt, im Gegensatz zum atomarem Wasserstoff wenig reaktionsfördernd, doch könnte er infolge Dehydrierung der Glukosemolekel Schaden anrichten. Glücklicherweise hat diese auch Alkoholgruppen, und Alkohole sind bekanntlich latente Säuren. Sie können daher die don.-Zentren, eine Lewis-Base, blockieren und somit die Bildung von anionischem Wasserstoff bremsen.

[5] A. Krause, *Roczniki Chem.*, 43 1301 (1969).

[6] A. Krause, *ibid.*, **43**, 1917 (1969).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 89–90 (1971)

ÜBER DAS UNTERSCHIEDLICHE VERHALTEN DES Pt- UND Pd-KATALYSATORS BEI DER HYDRIERUNG DES ACETYLENS UND DEN MECHANISMUS DIESER REAKTION

A. KRAUSE
Aus dem Institut für anorganische Chemie der A. Mickiewicz Universität, Poznan (Polska)

Eingegangen am 5. Juni 1970

Es wird ein Reaktionsmechanismus der C_2H_2-Hydrierung an Platin und Palladium entwickelt, die auf einem Silikagelträger aufgetragen sind. In beiden Fällen hat man es mit guten Hydrierungskatalysatoren zu tun, doch verläuft die Reaktion an Platin bis zum Ätkan, an Palladium hingegen nur bis zum Äthylen.

Es ist bekannt, daß Platin und Palladium in feiner Zerteilung auf einem Silikagelträger als Hydrierungskatalysatoren äußerst wirksam sind. Das betrifft auch die Hydrierung des Acetylens,[1] wobei die immerhin interessante Beobachtung gemacht wurde, daß an Pt die Hydrierung bis zum Äthan geht, während an Pd hauptsächlich Äthylen entsteht. Nach Yoshikawa,[2] der einen Kieselgurträger mit Pd benutzte, soll die Hydrierung beim Äthylen sogar stehenbleiben. Über den Mechanismus dieser Reaktion, der das unterschiedliche Verhalten der beiden Katalysatoren erklären würde, liegen noch keine bündigen Ergebnisse vor.

Auf den ersten Blick scheint die Wirkungsweise der beiden Metallkatalysatoren kaum different zu sein. Beides sind Edelmetalle, die überwiegend latent anionische, defektelektronische (def.) Akzeptorzentren haben,[3] die den Wasserstoff aktivieren: def. $- + H_2 \rightarrow$ def.-H + H. Dieser atomare Wasserstoff ist latent kationisch. Was das Substrat, das Acetylen, anbelangt, so ist dieses, da Acetylenide bekannt sind, latent anionisch. Es wäre ganz natürlich, wenn es sich an den (wenigen) latent kationischen Donatorzentren (don.) der Edelmetalle anlagern bzw. chemisorbieren würde. Doch sind die don.-Zentren, die eine Lewis-Base sind,[3] durch die Kieselsäure des Silikagels (s. oben) blockiert, so daß C_2H_2 gezwungen wird, sich in Richtung des atomaren Wasserstoffes (s. oben) zu orientieren, wo es sofort hydriert wird. Es entsteht Äthylen, dessen weiterer Hydrierung zum Äthan eigentlich nichts im Wege stehen sollte.

---

[1] V. L. Morris und L. H. Reyerson, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1220 (1927).

[2] K. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **7**, 201 (1932); T. Timell, *Tekn. Tidskr.*, **76** (1946).

[3] A. Krause, *Monatsh.*, **96**, 1134 (1965).

Nun ist das C_2H_4 latent kationisch und wird daher durch die Kieselsäure (ähnlich wie durch andere Säuren) beansprucht, ohne daß es dabei gleich zu einer Umsetzung kommt. Doch ist das Äthylen hier sozusagen vor weiteren Umsetzungen geschützt, denn bei der Konkurrenzwirkung des def.-Zentrums, das eine Lewis-Säure ist [3] und der stärkeren Kieselsäure, bleibt das Äthylen doch bei der letzteren. Beim Platin kommt aber noch ein Faktor hinzu, nämlich die Fähigkeit, mit C_2H_4 Komplexe zu bilden, die beim Palladium weit weniger ausgeprägt ist. Darin dürfte wohl das unterschiedliche Verhalten der beiden Metalle liegen, das sich in diesem System abzeichnet. Wegen des sich anbahnenden Komplexes kommt das Äthylen mehr in die Nähe des def. Pt-Zentrums, wo es dann ungehindert zu Äthan hydriert wird (s. oben).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 91–97 (1971)

HYDROGEN AND ACETHYLENE CHEMISORPTION ON ALUMINA-SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS

I. V. NICOLESCU, AL. FRUMA and I. SUCIU*
Institute of Physical Chemistry, Bucharest, str. Dumbrava Roşie 23

Recevied May 13, 1970

Hydrogen chemisorption on catalysts with a 0.01 %; 0.02 %; 0.03 % and 0.05 % palladium content, supported on alumina, was studied under pressures of 10^{-2} -50 torr at temperatures between $-197°$ and $350°$. It was found that Langmuir's isotherm equation is only partially valid for the hydrogen chemisorption on the alumina-supported palladium catalyst. The dispersions degree of the palladium was computed using acethylene chemisorption on a 1 % Pd catalys; the size of the supported palladium particles was found to be 10.7,7 Å. The representation of the R.Z.E. equation gives a straight line for $t_0 = 3$ minutes.

INTRODUCTION

The first results, correlating the dispersion of the supported metal with the chemisorption capacity of the catalyst, were given by Boreskov and Karnaukhov.[1] Subsequent researches carried out especially about hydrogen chemisorption on supported platinum catalysts, consider the determination of the dispersion degree of the supported platinum, the variation of the particles size with temperature, chemisorption capacity and kinetics of the chemisorption in various temperature and pressure condition.[2–6]

The number of papers about the hydrogen chemisorption on palladium catalysts is relatively small on account of the investigators' preference for the CO chemisorption study on these catalysts,[7,8] because hydrogen is probably also partially dissolved in palladium.[9]

---

* Present address: Petrochemical works "Ploieşti".

[1] C. K. Boreskov and A. P. Karnaukhov, *Zhur. fiz. Khim.*, **26**, 1814 (1952).

[2] S. F. Adler and J. Keavney, *J. Phys. Chem.*, **64**, 208 (1960).

[3] H. S. Gruber, *J. Phys. Chem.*, **66**, 68 (1961).

[4] J. Benson and M. Boudart, *J. Catalysis*, **4**, 704 (1965).

[5] S. F. Adler, R. A. Hermann, M. S. Goldstein and R. M. De Baun, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2189 (1961).

[6] N. N. Zaidman, V. A. Dzisko, A. P. Karnaukhov, N. P. Krasilenko, N. G. Koroleva and G. P. Vishnarkova – *Kinetika i Kataliz*, **9**, 863 (1968).

[7] I. S. F. Scholten and Van Monfoort, *J. Catalysis*, **1**, 85 (1962).

[8] H. Kral, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **48**, 129 (1960).

[9] Vn. A. Bolovnev, *Zhur. fiz. Khim.*, **43**, 2461 (1970).

The aim of this paper is to study the variation of hydrogen chemisorption on catalysts with a variable palladium contact in a wide range of pressures and temperatures, the determination of the adsorption kinetic and the establishment of the supported palladium particle size.

PROCEDURE

A vacuum volumetric apparatus was used, adapted for chemisorption measurements described in figure 1. The equipment consists of a mercury manometer, for roughly pressure measurements, an oil manometer, for rigorous pressure measurements between 1 – 70 torr, thermic and ionization manometric gauges for high vacuum measurements, the test cell of quartz, a diffusion pump connected to a preliminary vacuum pump.

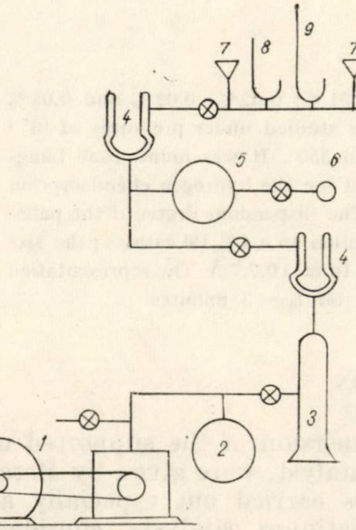


Fig. 1. — Experimental device : *1*, Preliminary vacuum pump ; *2*, Preliminary vacuum flask ; *3*, Diffusion pump ; *4*, Liquid nitrogen cooled traps ; *5*, Bulbs containing hydrogen ; *6*, Spangeous palladium container ; *7*, Pressure gauges ; *8*, Mercury manometer ; *9*, Ool manomer ; *10*, Cell.

The calibration of the dead volume was made with water. The hydrogen used for both adsorption and reduction was purified by selective absorption and desorption on spongy palladium. The used samples were supported palladium on alumina catalysts, with a 0.01 % ; 0.02 % ; 0.03 % and 0.05 % palladium content, made by us by impregnation. For chemisorption measurements, 2 g of catalyst were used.

The samples, reduced at 500° and outgassed at a vacuum of 5×10^{-6} torr, were submitted to chemisorption measurements at the predetermined temperature and pressure. Acethylene chemisorption on the 1 % Pd/Al_2O_3 catalyst was cromatographically determined.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Hydrogen chemisorption was measured both on the supported palladium catalysts and on the alumina support. For adsorption on the support, an amount of 4 g alumina made by us was used, the adsorption being examined under the same conditions as in the case of the catalysts samples. At 25° and 50 torr, the alumina adsorbed at saturation 0.75 μ mol H_2/g; this amount was used when computing the coverage degree.

The results of hydrogen chemisorption at 25° for the studied catalysts are shown in figures 2 and 3. In figure 2 the adsorption isotherms in coordinates μ mol adsorbed hydrogen – equilibrium pressure are shown. Trying to apply Langmuir's isotherm for the adsorption of hydrogen considered to be dissociated [10,11] in the form:

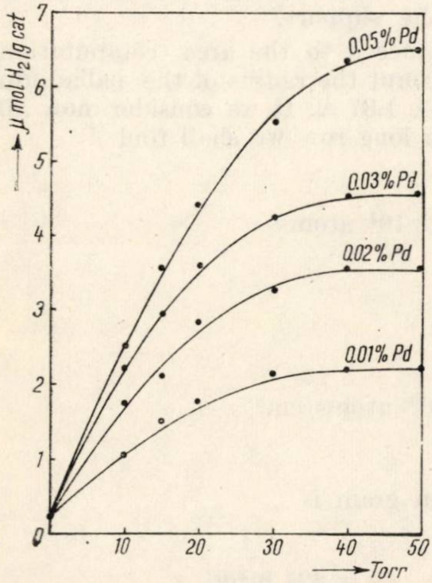


Fig. 2. – Hydrogen adsorption isotherms at 25°.

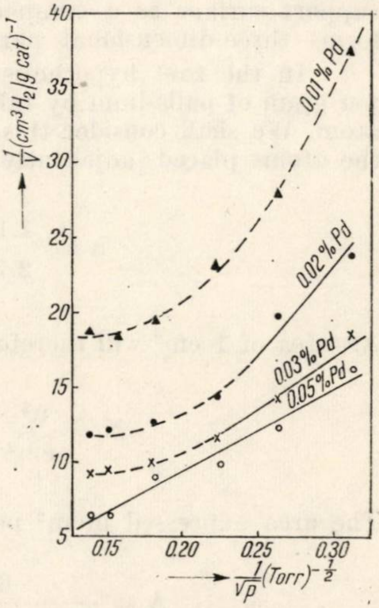


Fig. 3. – Langmuir's adsorption isotherms.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m\, b\, p^{1/2}}$$

where V is the adsorbed hydrogen volume, V_m is the saturation volume of a monolayer, b a constant and p the hydrogen pressure, the curves in figure 3 where obtained.

It is most interesting to note that Langmuir's isotherm equation, perfectly applicable to the adsorption of hydrogen on platinum supported on alumina [12,13] only applies satisfactorily to the catalyst with a 0.05%

---

[10] P. Elen, *Adv. Catalysis*, **1**, 176 (1948).

[11] J. Beer, *Adv. Catalysis*, **8**, 68 (1956).

[12] D. Cismaru and Al. Fruma, *Rev. Roumaine Chim*, **13**, 1277 (1968).

[13] D. Cismaru and Al. Fruma, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 679 (1968).

Pd content. For catalysts with a smaller palladium content, Langmuir's equation no longer applies in the whole pressure range. Consequently, the computing of the true value of a monolayer volume, is impossible.

We can now compute the area corresponding to a gram of palladium in the following two hypotheses : 1. The palladium covers a fraction of the support surface as a compact two-dimensional layer; 2. the palladium forms three-dimensional particles on the support.

In the first hypothesis one can proceed to the area computation per gram of palladium by taking into acount the radius of the palladium atom. We shall consider this radius to be 1,37 Å. If we consider now all the atoms placed adjacently, in a 1 cm long row we shall find

$$n = \frac{1.10^8}{2.74} = 3.65 \times 10^7 \text{ atoms}$$

An area of 1 cm^2 will therefore have

$$N = \frac{n^2}{cm^2} = 1.33 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$$

The area expressed in m^2 per palladium gram is

$$A = \frac{6.023.10^{23}}{106.7 \times 1.33 \times 10^{15} \times 10^4} = 424 \text{ m}^2\text{/g}$$

All computations are however affected if we assume that the supported palladium takes in form of a perfect and continuous monolayer, without any interference of the alumina support.

According to the second hypothesis, the Spenadel–Boudart approximation [14-15] might be used for the computation fo the palladium particle size. Due to the possible hydrogen dissolution in palladium, the particle size was computed by mean of the acethylene chemisorption on a catalyst with a 1% Pd content supported on the same alumina. At saturation the adsorbed amount was 16.2 μmol acethylene/g catalyst.

Relation $d = \frac{5 \times 10^4}{A \rho \theta'}$ was used, were A is the surafce area of a palladium gram in m^2/g, ρ is the palladium density in g/cm ^{3}, θ' is the mean coverage degree of palladium atoms by acethylene and d is the edge of a surface particle considered to be a cube, in Å. The particle size computed in this way was 10.7 Å.

Computing the ratio H/Pd different values for the four studied catalysts with a small Pd content were found, according to figure 4 ; θ

---

[14] L. Spendel and M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, **64**, 204 (1960).

[15] D. Cismaru and Al Fruma, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 139 (1968).

falls linearly with the increase of the palladium content, after that it tends to a bearing. For the θ computation, the 0.75 μ mol hydrogen adsorbed by the alumina support, was considered.

The overunitary θ values show a high dispersion degree of the supported metal, as well as the possibility of partial dissolution of hydrogen in the metal, possibility which was not considered on plotting the isotherms and isobars.

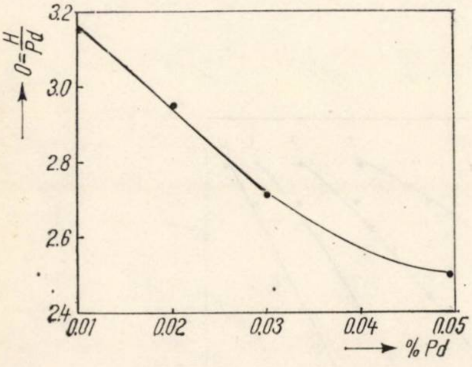


Fig. 4. — Variation of the coverage degree with the palladium content of the catalysts.

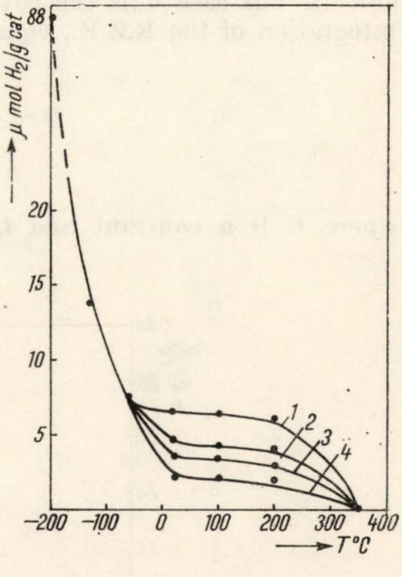


Fig. 5. — Hydrogen adsorption isobars at 50 torr of the catalysts

1, (*A*) 0,05% Pd; *2*, (*B*) 0.03% Pd; *3* (*C*) 0.02 % Pd; *4*. (*D*) 0,01% Pd.

The experimental values for hydrogen chemisorption at temperatures between − 197 and 350° and a pressure of 50 torr, are shown in figure 5.

In the low temperature range, the differences of the adsorption capacity are annulled. In this range the physical adsorption on the alumina support prevails; this support is the same for all catalysts. At catalytic reaction temperatures, the differences in the positions of the isobars are the same as for the isotherms at 25°. At higher temperatures the chemisorption capacity falls abruptly and is annulled for 350°.

According to the Roghinski-Zeldovich-Elovich [16-18] equation, the variation in time of the adsorbed amount can be expressed by means of

---

[16] S. Z. Roghinski and I. Zeldovich, *Nature*, **134**, 935 (1934).

[17] S. Z. Roghinski and I. Zeldovich, *Acta Phys. Chim. U.S.S.R.*, **1**, 449, 995, 651 (1934).

[18] S. I. Elovich and G. M. Zhabrova *Zhur. fiz. Khim.*, **13**, 1761, 1775 (1939).

the following formula:

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha\, e^{-\beta\theta}$$

where the α and β parameters depend usually on pressure and temperature. In our case θ is the coverage degree of the palladium atoms. The integration of the R.Z.E., equation leads to

$$\theta = \frac{1}{\beta} \ln (t - t_0) - C$$

where C is a constant and $t_0 = \frac{1}{\alpha\beta}$.

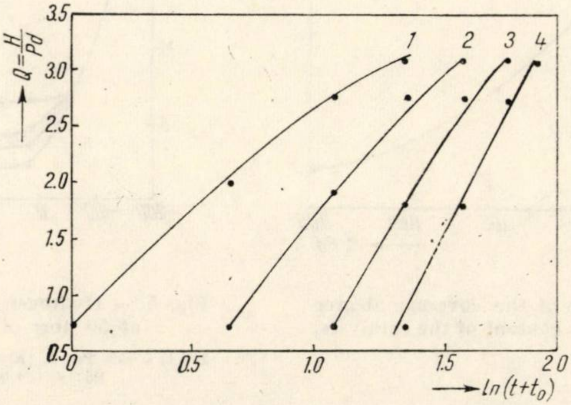


Fig. 6 — Diagram of the R.Z.E. equation where $t_0 = 0$ (curve 1), $t_0 = 1$(curve 2), $t_0 = 2$,(curve 3) $t_0 = 3$ (curve 4), for the. 0.02 % Pd catalyst.

In figure 6 the diagram $\theta = f_{\ln(t+t_0)}$ is shown. In this way, for $t_0 = 0$ we obtain the curve (1) very different of a straight line; this shows that for the hydrogen adosrption on supported palladium, the simple equation

$$\theta = K_1 \ln t + K_2$$

does not apply. Giving successively growing values for t_0, we obtain curve (2), (3) and (4). For $t_0 = 3$ minutes the straight line (4) was obtained. In the first 3 minutes 95% of the whole adsorption amount at saturation was adsorbed. During approximately 10 hours a slow adsorption follows, which was not represented in the diagram.

CONCLUSIONS

The technique of hydrogen and acethylene chemisorption proves to be useful for determining chemisorption characteristics of alumina-supported palladium catalysts. We found that whithin the pressure range 10—50 torr, at 25°, the equation of the Langmuir isotherm is only partially valid. In order to determine the dispersion degree of alumina-supported palladium, the Spenadel—Boudart approximation was used. The dispersed particle size was found to be 10.7 Å. The diagram of the R.Z.E. equation leads to a straight line for the constant value $t_0 = 3$ minutes. An over unitary H/Pd ratio was found which shows a high dispersion degree of the supported metal, as well as the possibility of partial dissolution of hydrogen in palladium.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 99–103 (1971)

L'OXYDATION DES HYDROCARBURES EN PHASE GAZEUSE SOUS L'ACTION SUCCESSIVE DES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES ET DE DIFFÉRENTS CATALYSEURS SOLIDES. I.

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE ET DE L'INSTALLATION DU LABORATOIRE

I. VODNÁR

Université « Babeş-Bolyai », Chaire de technologie chimique générale, 11, str. Arany János, Cluj

Reçu le 22 septembre 1969

On décrit une méthode et une installation de laboratoire,[1] par lesquelles on peut réaliser l'oxydation partielle des hydrocarbures en phase gazeuse, sous l'action successive des décharges électriques et de différents catalyseurs solides. Le mélange d'hydrocarbure et d'oxygène ou d'air (parfois dilué avec de la vapeur d'eau ou de l'argon) passe d'abord par une cellule de haute tension, dans laquelle se produisent les décharges électriques ensuite par une couche de catalyseur solide qui se trouve dans un récipient destiné à la réaction hétérogène, attaché directement à la cellule de haute tension.

Dans la littérature de spécialité on a décrit beaucoup de méthodes, procédés et installations pour l'oxydation partielle des hydrocarbures en phase gazeuse, en vue d'obtenir des produits oxygénés. Mais on ne mentionne pas l'application successive des décharges électriques et des différents catalyseurs solides en vue de réaliser la réaction d'oxydation à basse température ($t \leqslant 350°$). Le réacteur employé pour les décharges électriques forme un corps commun avec le vase destiné à l'oxydation hétérogène, dans lequel se trouve le catalyseur solide. Dans le mélange gazeux on peut introduire aussi un courant d'oxygène ozonisé pour que l'oxydation soit plus profonde.

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

L'oxydation partielle des hydrocarbures se réalise en phase gazeuse, dans un mélange avec de l'oxygène technique ou de l'air (ajoutant parfois de la vapeur d'eau ou de l'argon). Ce mélange passe d'abord par un système de réglage du débit des gaz et d'épuration des composants et entre dans une cellule de haute tension, où sous l'action des décharges électriques qui se produisent, l'oxygène se transforme en $\dot{O}$ et O_3 et l'hydrocarbure gazeux en radicaux libres, qui réagissant par la suite avec l'oxygène moléculaire déclenchent de cette façon l'oxydation.

---

[1] I. Vodnár, Roum. Brev., 56. 359, 6 avril 1968.

Le mélange de gaz quittant la cellule de haute tension, déjà porteur de petites quantités de produits oxygénés et de radicaux libres, passe ensuite par une couche de catalyseur solide, et après il est barboté à travers les récipients d'absorption où les produits de réaction sont retenus à l'exception du CO et du CO_2.

La température d'oxydation peut varier entre 20° et 350°. Pour le chauffage de l'appareil plusieurs variantes sont envisagées à savoir :

— on chauffe la cellule de haute tension, mais on ne chauffe pas le vase où se trouve le catalyseur ;

— on chauffe tant la cellule, que le vase renfermant le catalyseur ;

— on ne chauffe pas la cellule de haute tension, mais seulement le vase contenant le catalyseur solide.

Pour un rendement accru de l'oxydation, on peut encore introduire un courant d'oxygène ozonisé dans le vase renfermant le catalyseur solide.

Le récipient au catalyseur solide pourra être chauffé par l'énergie électrique, ou bien — s'il est chemisé — en faisant circuler dans la chemise un liquide thermostaté.

Au bout d'un grand nombre d'expériences on a pu constater qu'en travaillant à la température ordinaire et en utilisant une cellule de haute tension exécutée en quartz, on peut opérer sans aucun danger d'explosion, pourvu que la tension du courant électrique produisant les décharges électriques ne dépasse pas la valeur de 9 000 à 10 000 V.

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE DE LABORATOIRE

L'appareillage préconisé comporte : une bouteille d'acier (*1*) pour l'oxygène technique et une autre (*1a*) pour le gaz méthane ou un autre hydrocarbure, deux cartouches de sûreté (*2* et *2a*) à l'aide desquelles on réalise la pression nécessaire pour le passage du mélange de gaz à travers l'appareillage ; les débitmètres (*3* et *3a*) assurent un débit constant de gaz à la composition requise ; six tours de purification (*4* et *4a*) pour la purification des composants du mélange gazeux (le premier est rempli de chlorure de calcium anhydre, le deuxième d'hydroxyde de calcium et de chlorure de calcium anhydre et le troisième de carbone actif) ; un récipient (*5*) pour le mélange des composants gazeux ; une cellule de haute tension (*6*) qui peut être confectionnée en verre de différentes qualités ; un four électrique (*7*) pour le chauffage de la cellule de haute tension ; un récipient de résorption (*9*) pour le captage des produits solubles dans différents dissolvants ; un récipient de résorption (*10*) où l'on dose l'ozone qui n'a pas subi de réaction à l'aide d'une solution d'iodure de potassium 6 % ; un stabilisateur de tension (*11*) ; un transformateur de basse tension (*12*) ; un transformateur en huile (*13*) pour la production du courant de haute tension ; un voltmètre (*14*) pour mesurer la tension dans le circuit électrique primaire ; un conduit (*15*) pour l'alimentation avec de l'oxygène ozonisé ; une chambre (*16*) pour le thermoélément à l'aide duquel on mesure la température dans la couche de catalyseur ; une chambre (*17*) pour le thermoélément servant au mesurage de la température de la cellule de haute tension ; une chemise de chauffage (*18*) par laquelle circule un agent de chauffage, afin de maintenir la température requise dans le récipient (*8*).

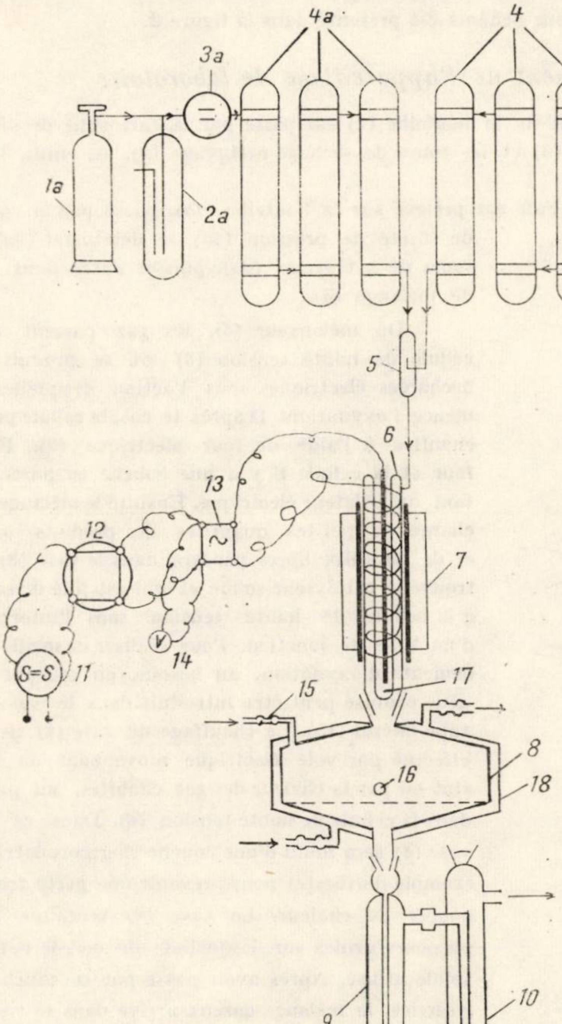


Fig. 1. — Appareillage de laboratoire pour l'oxydation des hydrocarbures dans leur phase gazeuse sous l'action successive des décharges électriques et de différents catalyseurs solides

1,1a, bouteilles d'acier ; *2,2a*, cartouches de sûreté de pression ; *3,3a* — débitmètres ; *4,4a*, tours de purification ; *5*, mélangeur ; *6*, cellule de haute tension ; *7*, four électrique *8*, récipient pour le catalyseur ; *9, 10*, récipients de résorption ; *11*, stabilisateur de tension ; *12*, transformateur de basse tension ; *13*, transformateur en huile ; *14*, voltmètre ; *15*, conduit pour le transport de l'oxygène ozonisé ; *16, 17*, chambres des thermoéléments ; *18*, chemise de chauffage.

La cellule de haute tension avec le récipient pour le catalyseur sont les parties les plus importantes de l'appareillage. Leur schéma est présenté dans la figure 2.

Fonctionnement de l'appareillage de laboratoire

L'hydrocarbure provenant de la bouteille (*1*) est passé par la cartouche de sûreté de pression (*2*), par le débitostat (*3*) et les tours de séchage-nettoyage (*4*), et, enfin, il arrive dans le vase de mélange (*5*).

L'oxygène technique ou l'air est prélevé sur la bouteille (*1a*), passé par la cartouche de sûreté de pression (*2a*), le débitostat (*3a*) et les tours de nettoyage (*4a*), puis il entre dans le vase de mélange (*5*).

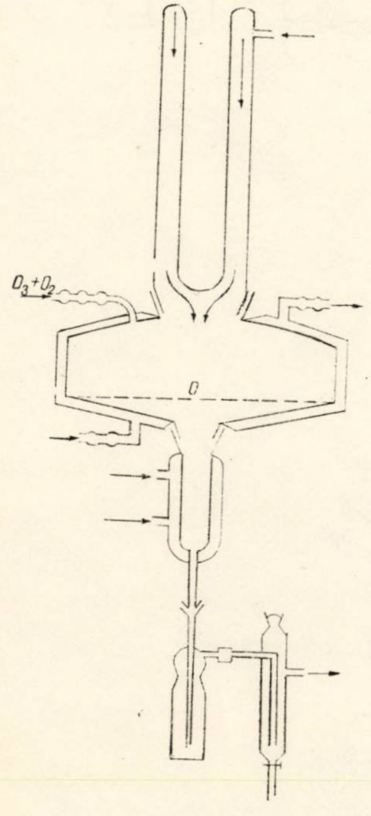


Fig. 2. — Cellule de haute tension et vase pour le catalyseur (réacteur d'oxydation)

Du mélangeur (*5*), les gaz passent dans la cellule de haute tension (*6*) où se produisent des décharges électriques sous l'action desquelles commence l'oxydation. D'après le cas, la cellule peut être chauffée à l'aide du four électrique (*7*). Entre le four et la cellule il y a une couche en porcelaine en tant qu'isolateur électrique. Ensuite le mélange gazeux chargé de petites quantités de produits oxygénés et de radicaux libres pénètre dans le vase (*8*) où se trouve le catalyseur solide et qui est fixé directement à la cellule de haute tension sans l'intermédiaire d'un tube de jonction. Pour réaliser de meilleurs rendements d'oxydation, au besoin, un courant d'oxygène ozonisé peut être introduit dans le vase par le tube latéral (15). Le chauffage du vase (*8*) peut être effectué par voie électrique moyennant un thermostat ou par la chaleur des gaz chauffés, au préalable, dans la cellule de haute tension (*6*). Dans ce cas, le vase (*8*) sera muni d'une couche thermoisolatrice (par exemple d'asbeste) pour prévenir une perte trop prononcée de chaleur. Le vase (*8*) renferme une ou plusieurs grilles sur lesquelles on met le catalyseur solide utilisé. Après avoir passé par la couche catalysatrice, le mélange gazeux arrive dans le vase d'absorption (*9*) où les produits de réaction sont retenus dans un certain solvant,puis dans le vase d'absorption (*10*) où se trouve une solution d'iodure de potassium 5% (tamponné avec du borax et du phosphate dipotassique) pour le dosage de l'ozone qui n'a pas subi de réaction, plus précisément non décomposé.

Pour obtenir un champ électrique de tension constante dans la cellule (*6*), le courant électrique sera stabilisé à l'aide du stabilisateur de tension (*11*). Avec le transformateur variable (*12*) et avec celui de haute tension (*13*), on peut produire dans la cellule de haute tension (*6*) un champ électrique de haute tension de puissance constante voulue.

Les aldéhydes seront dosés par méthodes photocolorimétriques ou par chromatographie des gaz, les acides par titrage avec du NaOH N/10 et les peroxydes et l'ozone par différentes méthodes iodométriques.

CONCLUSIONS

1. On décrit une méthode et un appareillage de laboratoire permettant l'étude de l'oxydation partielle des hydrocarbures gazeux en mélange avec de l'oxygène ou avec l'air sous l'action successive des décharges électriques et de différents catalyseurs solides.

2. La méthode décrite permet l'oxydation des hydrocarbures à basses températures (20—350°);

3. L'appareillage de laboratoire préconisé permet l'étude de la cinétique d'oxydation dans des conditions de travail dynamiques, afin d'élucider des phénomènes qui ne peuvent être décelés dans des conditions statiques;

4. L'appareillage est simple et peut être confectionné en verre de différentes qualités.

CONCLUSIONS

1. On décrit une méthode et un appareillage de laboratoire permettant l'étude de l'oxydation partielle des hydrocarbures gazeux en mélange avec de l'oxygène ou avec l'air sous l'action successive des décharges électriques et de différents catalyseurs solides.

2. La méthode décrite permet l'oxydation des hydrocarbures à basses températures (20—150°);

3. L'appareillage de laboratoire présenté permet l'étude de la réaction d'oxydation dans des conditions de travail dynamiques, afin d'étudier des phénomènes qui ne peuvent être décelés dans les conditions statiques;

4. L'appareillage est simple et peut être confectionné en verre de différentes qualités.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 105–110 (1971)

MOLECULAR COMPLEXES OF NITROPHENOLS WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE *

MARIA VAGAONESCU and MARIA IONESCU

Department of Organic Chemistry, Babeş-Bolyai University, Cluj, str. Arany Janos 11

Received March 9, 1971

The molecular complexes of nitrophenols with HMT are described. The different molar ratios between the components of these complexes, are deduced from chemical analysis and colorimetrical measurements. The infrared spectra of these complexes give indications about their structure.

In a previous paper, the splitting of 2.4-dinitrophenyl-pyridinium-chloride, under the influence of the aqueous formaldehyde, has been studied and thus the 2.4-dinitrophenol was obtained.[1]

If in this reaction instead of formaldehyde, the HMT [2] has been used, we noticed the formation of a crystallized compound, having a higher melting point than the 2.4-dinitrophenol, which has proved to be a molecular complex of 2.4-dinitrophenol with HMT.

Molecular complexes of HMT with phenol I and with some polyphenols have long been mentioned [3] without clearing up their structure.

Recent researches study the complexes of phenols with amines, showing that these are EDA complexes, or charge transfer complexes, without mentioning the complexes of nitrophenols.[4–8]

The data of our investigations point to the fact that mono-, di- and trinitrophenols are able to give molecular complexes with HMT in different molar ratios.

Thus the mononitrophenols, the 3 isomers, combine with HMT, giving complexes with the molar ratio 2 : 1 (mononitrophenol : HMT). The tendency of forming molecular complexes in the case of the 3 isomers, increases in the order $o < m < p$.

---

* HMT – hexamethylenetetramine

[1] M. Vagaonescu, G. Niac and M. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 537 (1965).

[2] M. Ionescu and M. Vagaonescu, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **2**, 349 (1960).

[3] H. Moschatos and B. Tollens, *Liebigs Ann. Chem.*, **272**, 280 (1892).

[4] G. Macdonald Bennett and G. Hewitson Willis, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 256.

[5] R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950).

[6] C. Reid and R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).

[7] R. D. Kross and V. A. Fassel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 38 (1957).

[8] L. J. Andrews, *Chem. Rev.*, **54**, 713 (1954).

We could not isolate the molecular complex of *o*-nitrophenol II, but its formation was indicated colorimetrically, this compound being coloured in aqueous solution. Thus measuring the extinction of a mixture of a HMT 0.01 M solution and a II 0.02 M solution, a maximum extinction is to be seen for a molar ratio 2 : 1 as shown in figure 1 (the values of the measured extinctions are given in table 1).

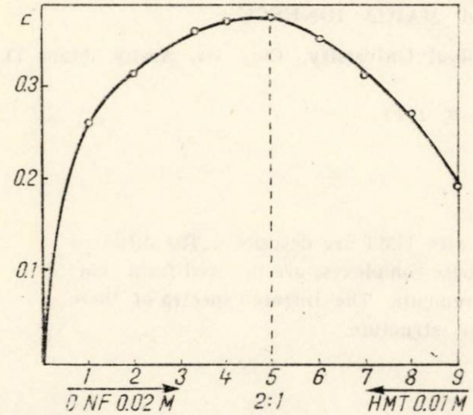


Fig. 1. — Plot of extinction *versus* molar ratio, of 0.02 M *o*-nitrophenol — 0.01 M hexamethylenetetramine mixtures in aqueous solutions.

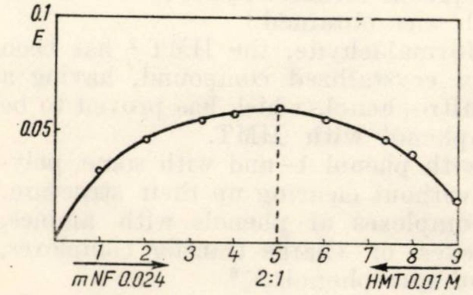


Fig. 2. — Plot of extinction *versus* molar ratio, of 0.02 M *m*-nitrophenol — 0.01 M hexamethylenetretramine mixtures in aqueous solutions.

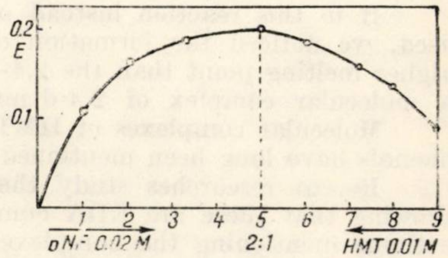


Fig. 3. — Plot of extinction *versus* molar ratio, of 0.02 M *p*-nitrophenol — 0.01 M hexamethylenetetramine mixtures in aqueous solutions.

As it is known the appearance of a maximum in the intensity of the colouring, is a valuable evidence of the molecular complexes formation.[9,10]

The molecular complex of HMT with *m*-nitrophenol III, can be isolated, having m.p. = 72—74°, but when being purified by crystallization from water, it decomposes in its components, while the *para* isomer IV, gives with I a stable, beautifully crystallized compound, with m.p. 143—144°.

---

[9] A. Werner, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, **42**, 4324 (1909).

[10] P. Pfeiffer, *Liebigs Ann. Chem.*, **440**, 265 (1924).

By measuring the extinctions of mixtures of HMT 0.01 M solution and III 0.02 M, respectively IV 0.02 M solution, in both cases, a maximum of extinction was found, for the molar ratio 2 : 1, as shown in figures 2 and 3 (the values of the measured extinctions are given in tables 2 and 3).

2.4.-Dinitrophenol V gives with HMT a molecular complex with m.p. 166–168°, in which the molar ratio is 1 : 1.

2.4.6-Trinitrophenol VI, also gives with HMT a compound having m.p. = 177–178° and the molar ratio 1 : 1 between its components.

The preparation of these complexes takes place by heating the components in aqueous solution, on the water bath. Their purification occurs by crystallization from water or ethyl alcohol.

From the data of the elementary microanalysis, the nitro group determination, as well as from the extinction measurements, colorimetrically, the molar ratio of the components of these complexes could be determined.

It results that the tendency of forming these complexes, increases with the acid strength of the nitrophenol, according to the data of literature.[11]

It is also to be seen, that the number of the nitrophenols moles involved in these complexes, decreases with the increase of the nitro groups number in nitrophenols, fact that might be explained by steric factors. Thus, if in the complex *I* ($K_a = 1.7 \times 10^{-10}$) with HMT, the components ratio is 3 : 1, with mononitrophenols (II $K_a = 0.75 \times 10^{-7}$; III $K_a = 5.4 \times 10^{-9}$; IV $K_a = 0.96 \times 10^{-7}$) this ratio decreases to 2 : 1, while in the case of V ($K_a = 1.0 \times 10^{-4}$) and VI ($K_a = 1.6 \times 10^{-1}$), an 1 : 1 molar ratio is reached at.

In attempting to clear up the structure of these complexes, we investigated the IR absorption spectra as compared to those of the initial substances. Some modifications appear, which plead for the formation of a hydrogen bond between the phenolic OH and the N atom of HMT in the case of the mononitrophenols, while in the complexes of V and VI with HMT, an n-π interaction is to be found between the N from HMT and one of the nitro groups from the respective nitrophenol.

Thus in the HMT-3 I complex spectrum, a shift of the OH vibration from 3360–3520 cm^{-1} in the fenol, to 3040–3060 cm^{-1} is to be seen, which indicates an associated OH.

The HMT-2III complex spectrum shows a broad band between 3070–3150 cm^{-1} owing to the associated OH, as compared to the III spectrum, in which the frequency of the free OH is at 3390 cm^{-1}.

In the HMT-2IV complex spectrum, as compared to those of the components, no vibration of the OH from 3330 cm^{-1} is to be seen, this being shifted towards lower frequencies at 3020–3200 cm^{-1}, owing to the involvement of the OH in a hydrogen bond.

In the HMT-VI complex spectrum, as distinguished from the above mentioned complexes, the OH vibration from VI at 3380–3480 cm^{-1} is to be found again. It results that this complex is not formed by hydrogen bond, but, as in the case of other complexes of VI, itis an EDA complex, of group n-π, formed through the interaction of a non-bonding molecular orbital from HMT (Lewis base) with a vacant π orbital of one of the nitro groups from VI (Lewis acid). [7,5,12] The interpenetration of the orbitals, leads to a stabilization of the complex and at the same time to a negative charge transfer from the donor HMT to the acceptor VI. The overall effect of this charge transfer is an increase in the asymmetric stretching vibration of the nitro group involved in the complex. Thus in the HMT-VI complex spectrum, as compared to its components, 2 nitro asymmetric stretching vibrations appear at 1520 cm^{-1} and at 1560 cm^{-1}, showing that the charge transfer is localized at this nitro group. In the spectrum of VI, this nitro asymmetric stretching vibration, appears as one broad band, at 1535 cm^{-1}. There is also a slight shift in the C—H out-of-plane, bending frequency, from 795 cm^{-1} in VI, to 797.5 cm^{-1} in the complex. The donor molecule in this complex contains an N atom, which permits its to act as an *n*-base, Lewis, and to form strong localized n-π complex.

---

[11] R. L. Denyer, A. Gilchrist, J. A. Pegg, J. Smith, T. E. Tomlinson and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3889.

The nitro group available to be involved in the complex formation is the *para* nitro group, coplanar with the benzene ring, one nitro group *ortho* being involved in a hydrogen bond with the OH group, and the other *ortho* nitro group being rotated out of the plane of the ring because of the steric effect of the OH group. In this way the union takes place through the aminic N atom and the N atom of the nitro group, this structure being stabilized by the fact that each charge has near it an opposite charge on an adjacent atom.

A different behaviour shows the complex HMT-V whose spectrum indicates the possibility for the formation of both types of complexes, n-π or complex by hydrogen bond. Thus, on the one hand the absorption of OH is slightly shifted from 3275 cm^{-1} in VI, to 3260 cm^{-1} in the complex, showing a slight tendency for hydrogen bond formation and on the other hand the nitro asymmetric stretching vibration, which appears in V as one broad band at 1550 cm^{-1}, in the complex shows two intense bands at 1540 cm^{-1} and at 1570 cm^{-1}, indicating the involvement of the nitro group into the n-π complex formation. The C-H out-of-plane bending vibration is also shifted towards higher frequencies, from 772 cm^{-1} in the V, to 795 cm^{-1} in the complex.

CONCLUSIONS

— Nitrophenols form EDA molecular complexes with HMT in different molar ratios.

— The tendency of forming these complexes increases with the nitrophenols acidity.

— The molar ratio of components in the complexes, decreases with the number of nitro groups of the nitrophenols.

— The mononitrophenols form complexes through hydrogen bonding.

— The 2.4.6-trinitrophenol forms with HMT a complex of the n-π type.

---

[12] G. Briegleb and H. Delle, *Z. Electrochem.*, **64**, 347 (1960).

– The 2.4-dinitrophenol is able to form either hydrogen bonded complex, or n-π complex.

EXPERIMENTAL

All the complexes except the HMT-di-*o*-nitrophenol, were prepared by heating 0.5 g HMT in 0.5 ml water with 0.5 g nitrophenol, for 30 minutes on the water bath. Cooling the reaction mixture, the complex separates as a precipitate which can crystallize from water or ethyl alcohol. The data of analysis are shown in table 4.

The colorimetrical determinations were made with a FEK differential colorimeter, as compared to a witness proof, reading the mixture extinction directly. The measurements were made at 22.5° with mixtures of 0.02 M nitrophenol and 0.01 M, HMT aqueous solutions, in various molecular ratios; 10 ml cells and blue filter were used for all the determinations. The maximum of extinction indicated the molar ratio of the components. The extinctions values of these mixtures are shown in tables 1, 2 and 3. The determination of the nitro groups was made by reduction with $SnCl_2$ by the Limpricht method.

The IR spectra were recorded in KBr pellets with a UR 10 Zeiss spectrophotometer.

Table 1

Extinctions values of 0.02 M o-NPh – 0.01 M HMT mixtures in aqueous solutions

	Molar ratio **o*NPh : HMT	$E_{22.5°C}$
1	2 : 9	0.260
2	1 : 2	0.310
3	1 : 1	0.360
4	4 : 3	0.365
5	2 : 1	0.375
6	3 : 1	0.350
7	5 : 1	0.310
8	8 : 1	0.270
9	18 : 1	0.190

Table 2

Extinctions values of 0,02 M m-NPh – 0,01 M HMT mixtures in aqueous solutions

	Molar ratio **m*NPh:HMT	$E_{22.5°C}$
1	2 : 9	0.035
2	1 : 2	0.045
3	1 : 1	0.054
4	4 : 3	0.056
5	2 : 1	0.060
6	3 : 1	0.054
7	5 : 1	0.046
8	8 : 1	0.040
9	18 : 1	0.020

Table 3

Extinctions values of 0.02 M p-NPh – 0.01 M HMT mixtures in aqueous solutions

	Molar ratio **p*NPh: HMT	E_{222}
1	2 : 9	0.108
2	1 : 2	0.165
3	1 : 1	0.190
4	4 : 3	0.195
5	2 : 1	0.200
6	3 : 1	0.185
7	5 : 1	0.160
8	8 : 1	0.135
9	18 : 1	0.090

* oNPh – *o* – nitrophenol; *m*NPh – *m* – nitrophenol; *p*NPh – *p* – nitrophenol.

Table 4

Analytical data of molecular complexes of nitrophenols with HMT

	Complex	Molecular formula	C % calcd.	H % calcd	N % calcd	NO_2 group calcd.	C % found	H % found	N % found	NO_2 group found	m. p.	Recryst.
1	HMT-triphenol	$C_{24}H_{30}O_3N_4$	68.20	7.10	13.26	—	68.30 68.07	7.35 6.90	13.52 13.43	—	114–27°	water
2	HMT-di-*m*-nitrophenol	$C_{18}H_{22}O_6N_6$	51.60	5.26	20.08	2	51.42 51.83	5.26 5.18	19.78 19.85	1.92 1.94	72–74°	—
3	HMT-di-*p*-nitrophenol	$C_{18}H_{22}O_6N_6$	51.60	5.26	20.08	2	51.62 51.47	5.30 5.12	20.38 20.46	1.95 1.98	143–44°	water
4	HMT-2.4-dinitrophenol	$C_{12}H_{16}O_5N_6$	44.41	4.93	25.91	2	44.52 44.60	4.68 4.57	25.68 25.72	1.94 1.97	166–68°	ethyl alcohol
5	HMT-2.4.6-trinitrophenol	$C_{12}H_{15}O_7N_7$	39.11	4.06	26.54	3	39.18 39.40	4.41 4.32	26.20 26.45	2.99 2.97	177–78°	ethyl alcohol

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 111–125 (1971)

RECHERCHES DANS LA CLASSE DES BENZYLIDÈNES-AZLACTONES

SYNTHÈSES DE NOUVELLES DIPHÉNYLSULFONYL-HYDRAZIDES À ACTION PARASYMPATHICOLYTIQUE ET TRANQUILLISANTE

CĂTĂLINA DEMETRESCU*, VIORICA MANU et V. ION***

* Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie de Bucarest, 19–21, str. Alexandru Sahia

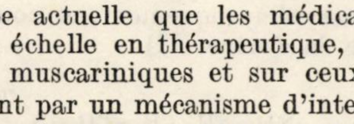
** Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté de Chimie Industrielle de Bucarest, 1, str. Polizu

Reçu le 2 mars 1970

Par décyclisation des *m*-respectivement (*m*, *p*)-benzylidène-azlactones, sous l'action de certaines hydrazides des acides diphénylsulfonyl-carboxyliques, les auteurs ont synthétisé 12-diphénylsulfonyl-hydrazydes, dérivées de l'acide cinnamique. La structure des nouveaux composés a été établie avec exactitude par la méthode de la synthèse inverse, par analyse élémentaire et par études spectroscopiques en IR. Les composés exercent une action spasmolytique appréciable *in vitro* et un effet tranquillisant en doses atoxiques, qui promettent d'être intéressantes du point de vue thérapeutique.

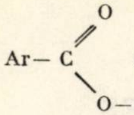
On sait à l'étape actuelle que les médicaments spasmolytiques, utilisés sur une grande échelle en thérapeutique, exercent une action inhibitrice sur les effets muscariniques et sur ceux nicotiniques de l'acétylcholine, probablement par un mécanisme d'interférence avec les récepteurs biologiques, actionnés par ce médiateur chimique.

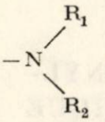
L'analyse de la constitution chimique de nombreux médicaments spasmolytiques nous permet de conclure que l'effet atropinique le plus intense est relié à la structure des esters basiques (I), ayant la formule générale



$$Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-N\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\end{smallmatrix} \quad \text{où}$$

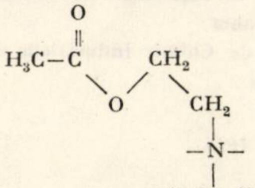
(I)

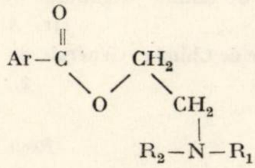

représente un composant dérivé d'un acide aromatique ou hétérocyclique ;


est un composant basique (ex. diéthylamine, pipéridine, morpholine,etc.)

et entre ces deux composants on a intercalé une chaîne de liaison, fréquemment constituée par deux atomes de carbone.

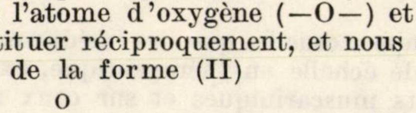
La comparaison entre la structure de l'acétylcholine et celle des esters basiques (I), mentionnés ci-dessus, nous permet de constater une profonde similitude


acétylcholine


esters basiques (I)

En vertu de cette ressemblance structurelle, les esters basiques (I) peuvent se fixer sur les récepteurs biologiques, actionnés par l'acétylcholine et bloquer de cette manière la transmission de l'influx nerveux, déclenché par celle-ci, par un mécanisme d'inhibition compétitive.

Dans le but de préciser pour les esters basiques et pour leurs analogues le rôle exercé par chaque configuration structurelle sur l'intensité de l'effet spasmolytique, nous avons entrepris une série de recherches systématiques,[1-3] pour synthétiser de nouveaux composés, ayant un groupement formé de deux atomes d'azote (—NH—NH—), intercalé entre le composant acide et celui basique, en prolongeant ainsi la chaîne biméthylénique existante ($CH_2—CH_2$). Dans ces synthèses nous avons envisagé l'isostérie entre l'atome d'oxygène (—O—) et le groupe (—NH—), qui peuvent se substituer réciproquement, et nous avons réalisé ainsi de nouveaux composés de la forme (II)



$$Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-NH-CH_2-CH_2-N\begin{matrix}\diagup R_1\\ \diagdown R_2\end{matrix}$$

(II)

Nous admettons que les nouvelles molécules réalisées, ayant une chaîne intermédiaire convenablement prolongée, pourraient s'arranger dans l'organisme sous forme d'une configuration stérique, constituée par

---

[1] C. Demetresco, Thèse, Université de Bucarest, mai 1962.

[2] C. Demetresco, C. Chiriță et Al. Mavrodin, *Anal. Univ. Buc. Seria Șt. Nat.-Chimie*, 4, 71 (1965).

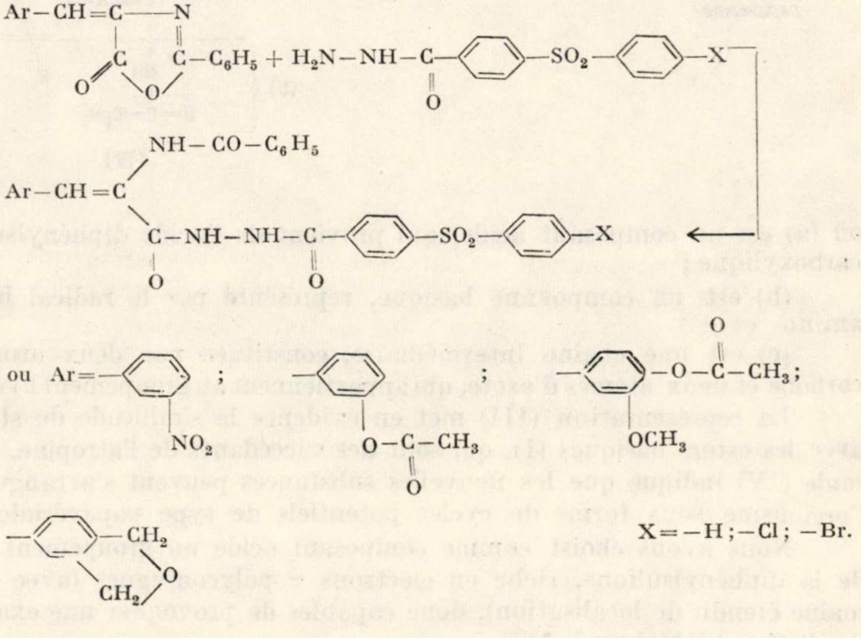
[3] M. Vanghelovici et C. Demetresco, « Lucrările celui de al V-lea Congres Internațional de Biochimie », Moscou, 1961, p. 388.

des cycles potentiels de type papavérinique, modèle Dodds,[4,5] à même de permettre aussi l'apparition d'effets spasmolytiques de type papavérinique.

Suivant ces prémisses, nous avons réalisé dans un travail antérieur un nouveau type de décyclisation des aryl-azlactones (substituées en position *para* sur le noyau benzénique), sous l'action des hydrazides des acides diphénylsulfonyl-carboxyliques.[6] Nous avons ainsi obtenu de nouvelles diphénylsulfonyl-hydrazides des acides cinnamiques *p*-*X*-substitués, où $X = -NO_2-(p)$; $-OCH_3-(p)$; $-N(CH_3)_2-(p)$; $-N(C_2H_5)_2-(p)$; etc.

Dans le présent travail, nous avons étendu nos recherches dans ce domaine, en étudiant la réaction de cyclolyse de quelques nouvelles aryl-azlactones (substituées dans les positions *méta*, respectivement *méta-para* du noyau benzénique) sous l'action des hydrazides des acides diphénylsulfonyl-carboxyliques. Par cette étude nous avons cherché à établir, de façon plus détaillée, la corrélation de l'intensité de l'effet spasmolytique avec la structure électronique de la molécule.

Nous avons décyclisé de cette façon quelques aryl-azlactones chauffées jusqu'à fusion, sous pression réduite, sous l'action de l'hydrazide de l'acide diphénylsulfonyl-carboxylique, telle quelle, ou substituée en position *para* par des atomes d'halogène ($-Cl$; $-Br$) suivant le schéma de réaction



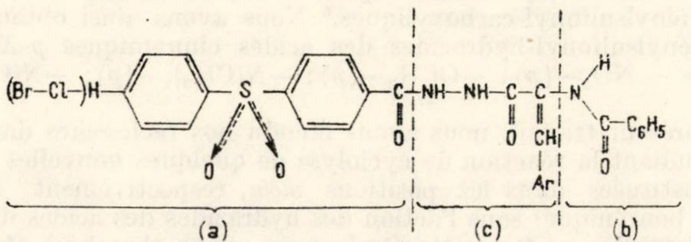
---

[4] A. Dodds, *Proc. Roy. Soc.*, **172**, 140 (1939).

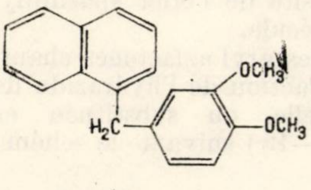
[5] P. Gheorghiu, M. Manuchian, C. Demetresco et E. Pătrău, *Farmacia*, **12**, 23 (1964).

[6] C. Demetresco, C. Chiriță et V. Ion, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1939 (1967).

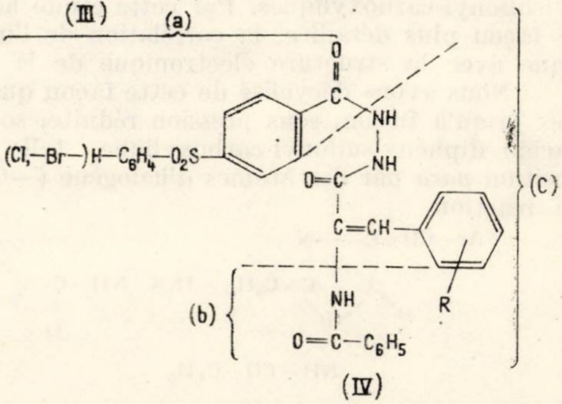
Nous avons ainsi obtenu de nouvelles diphénylsulfonyl-hydrazides des acides α-benzoylamino-cinnamiques, *méta-* respectivement *méta-para-* substituées, qui peuvent être représentées par les formules stériques (III) et (IV)



(III)



papavérine



(IV)

où (a) est un composant acide, qui provient de l'acide diphénylsulfonyl-carboxylique ;

(b) est un composant basique, représenté par le radical benzoyl-amino- et

(c) est une chaîne intermédiaire, constituée par deux atomes de carbone et deux atomes d'azote, qui appartiennent au groupement hydrazine.

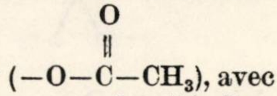
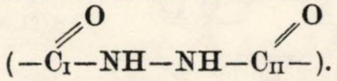
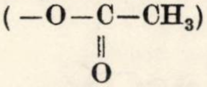
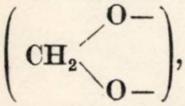
La représentation (III) met en évidence la similitude de structure avec les esters basiques (I), qui sont des succédanés de l'atropine. La formule (IV) indique que les nouvelles substances peuvent s'arranger dans l'organisme sous forme de cycles potentiels de type papavérinique.[4]

Nous avons choisi comme composant acide un groupement dérivé de la diphénylsulfone, riche en électrons π polyconjugués (avec un domaine étendu de localisation), donc capables de provoquer une exaltation de l'effet biologique.[7]

En outre, nous avons considéré que le groupe sulfone peut constituer un centre biologique actif, ayant un déficit de charge à l'atome de soufre, qui pourrait influencer les interrelations de la molécule et des pharmorécepteurs biologiques cellulaires.[8-11]

---

[7] M. Lipp et F. Dallacker — *Arzneim. Forschg.*, 4, 165 (1952) ; *Chem. Ber.* **90**. 1730 (1957).

En position *méta* du noyau benzénique, nous avons introduit dans la molécule des azlactones d'abord deux substituants à effet électromères contraires, à savoir le substituant nitro ($-NO_2$), avec un effet électromère négatif prononcé ($-E$), et le substituant acétoxy  $(-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3)$, avec un effet électromère positif ($+E$), pour provoquer une densité électronique nette à l'atome de carbone carboxylique (C_I) du groupement hydrazide  $(-\overset{/\!/O}{C_I}-NH-NH-\overset{/\!/O}{C_{II}}-)$. Nous avons ensuite substitué, simultanément, les positions *méta-para* par des groupements à effet électromère positif ($+E$). De cette manière, par la substitution du groupe acétoxy  $(-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3)$ en *para*, on aboutit à une activation sélective des positions *ortho*, respectivement *para* et par l'introduction du substituant méthoxy ($-OCH_3$) en *méta*, on obtient une désactivation sélective des mêmes positions (par rapport aux substituants introduits). Une action similaire est exercée par le substituant méthylènedioxy  $\left(CH_2\begin{matrix}\diagup O-\\ \diagdown O-\end{matrix}\right)$, introduit en *méta-para*, qui agit par l'intermédiaire des doublets électroniques non-participants des deux atomes d'oxygène.

En examinant comparativement la distribution des densités électroniques au niveau moléculaire dans ces cas, on se rend compte que le déficit électronique ($+\delta$) sur l'atome de carbone carbonylique (C_I) est le plus intensément compensé, dans le cas de la substitution en position *méta*, par le groupement nitro et le plus faiblement compensé ($+\delta_1$), quand on introduit dans la même position le substituant acétoxy.

Par la substitution en *méta-para*, indiquée ci-dessus, on aboutit à des densités électroniques de valeur intermédiaire ($+\delta_4$ et $+\delta_2$).

L'activation et respectivement la désactivation sélective de l'atome de carbone C_I du groupe hydrazide peut influencer nettement les points

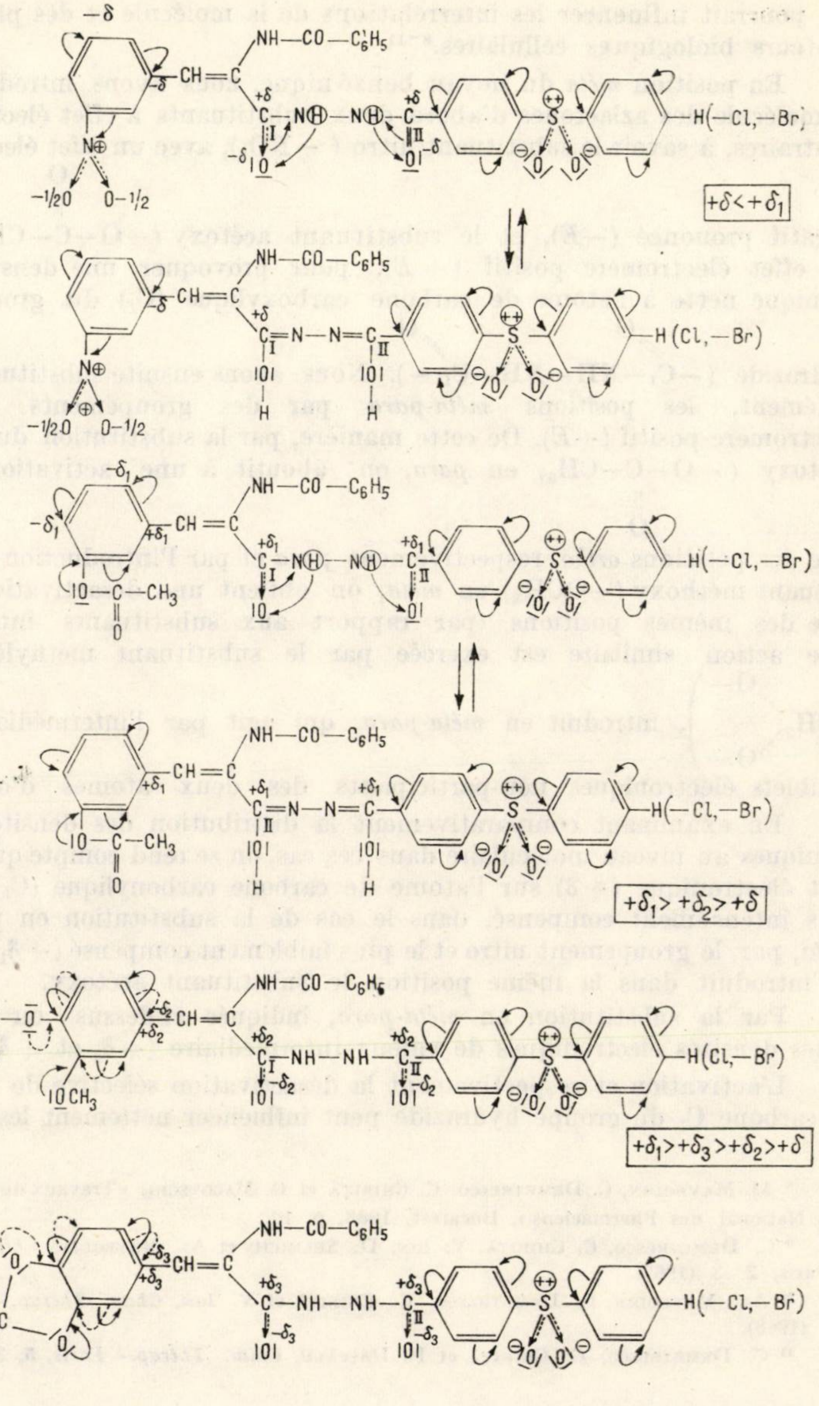
---

[8] Al. Mavrodin, C. Demetresco. C. Chiriță et O. Macovschi, « Travaux du IIIe Congrès National des Pharmaciens », Bucarest, 1968, p. 19.

[9] C. Demetresco, C. Chiriță, V. Ion, D. Selmiciu et Al. Mavrodin, *Chim. Thérap.* – Paris, **2**, 3 (1967).

[10] Al. Mavrodin, C. Demetresco, C. Chiriță et V. Ion, *Chim. Thérap.*– Paris, **4**, 125 (1968).

[11] C. Demetresco, C. Chiriță et R. Dascălu, *Chim. Thérap.– Paris*, **5**, 343 (1968).


$+\delta < +\delta_1$
$+\delta_1 > +\delta_2 > +\delta$
$+\delta_1 > +\delta_3 > +\delta_2 > +\delta$

de liaison, dont la molécule entière se rattache au niveau des récepteurs enzymatiques cellulaires.

Les nouvelles substances synthétisées peuvent fonctionner, tant *in vitro* que *in vivo*, sous des formes tautomères céto-énoliques, la prototropie étant évidemment en grande mesure influencée dans ce cas, par la nature des substituants, introduits sur le noyau benzénique des azlactones qu'on a soumises à la décyclisation.

L'examen seulement des cas extrêmes nous permet de remarquer que pour le substituant acétoxy, introduit en *méta*, la densité électronique à l'atome de carbone C_I est minimum $(+\ \delta_1)$. Le proton de l'hydroxyl énolique sera dans ce cas plus étroitement lié, donc la dissociation diminue ; pour le cas de la substitution en *méta* avec le groupe nitro, la densité électronique à l'atome de carbone C_I est maximale $(+\ \delta)$ et par conséquent, le proton de l'hydroxyl énolique peut être facilement expulsé et la dissociation de la substance augmente.

La substitution en position *para* sur le noyau de la diphénylsulfone par des atomes d'halogène $(-Cl,\ -Br)$, grâce aux effets électromères et inductifs de ces substituants, augmente à son tour la densité électronique ; donc on arrive à une activation sélective de l'atome de carbone C_{II} du groupe hydrazide. La distribution de la densité électronique dans le premier centre d'activité biologique de la molécule $(-CO-NH-NH-CO-)$ devient donc encore plus nette, par rapport au produit non substitué $(X = -H)$. Les effets électriques provoqués par les substituants dans certaines zones se transmettent grâce à la vinylogie, jusqu'aux centres d'activité biologique de celle-ci.

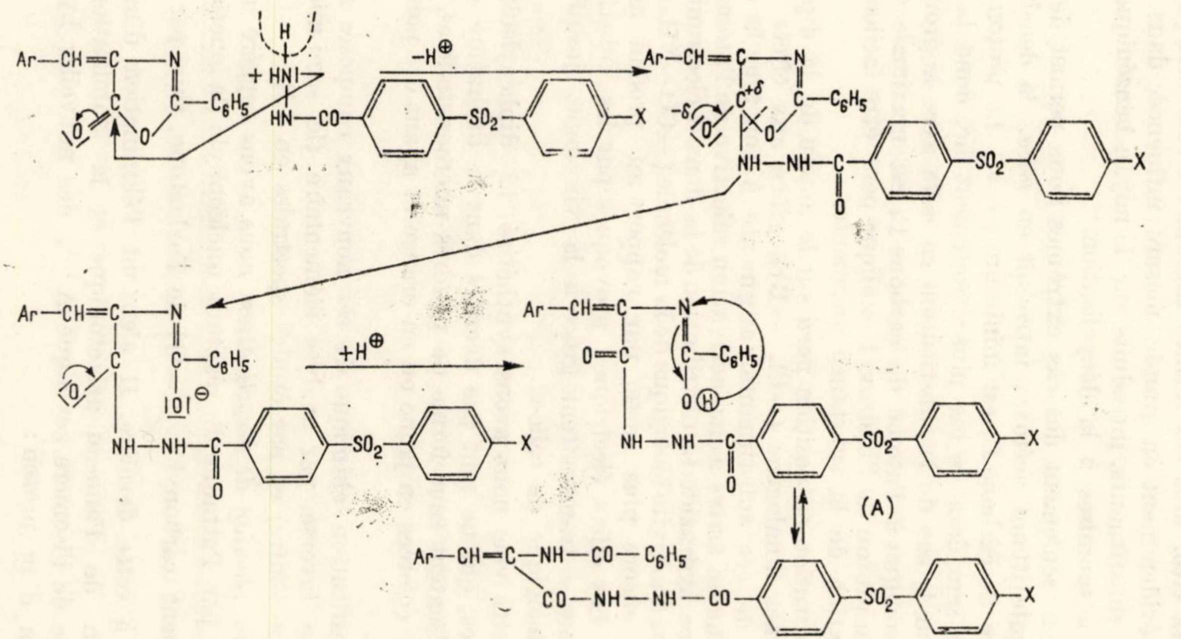
Par cette voie nous avons synthétisé 12 diphénylsulfonylhydrazides nouvelles, qui ne sont pas décrites dans la littérature de spécialité. Elles se présentent sous forme de poudres microcristallines, incolores ou intensément colorées en jaune ou en orange et ayant des points de fusion nets, élevés.

La constitution chimique de ces nouveaux composés a été vérifiée par synthèse inverse, par analyse élémentaire (le semi microdosage de l'azote et du soufre) et par études spectrales en I.R.

Pour la réaction de décyclisation nous avons suggéré un mécanisme électronique par l'attaque du réactant nucléophyle (la fonction hydrazide) au groupement carbonyl $\left(\gt C=O\right)$ de l'azlactone, suivi par l'addition de l'hydrazide à cette dernière. Il s'ensuit l'élimination d'un proton, la décyclisation de l'anneau azlactonique et la stabilisation ultérieure, sous la forme de l'isomère acyclique A[1,12], des nouvelles hydrazides, par l'acceptation d'un proton :

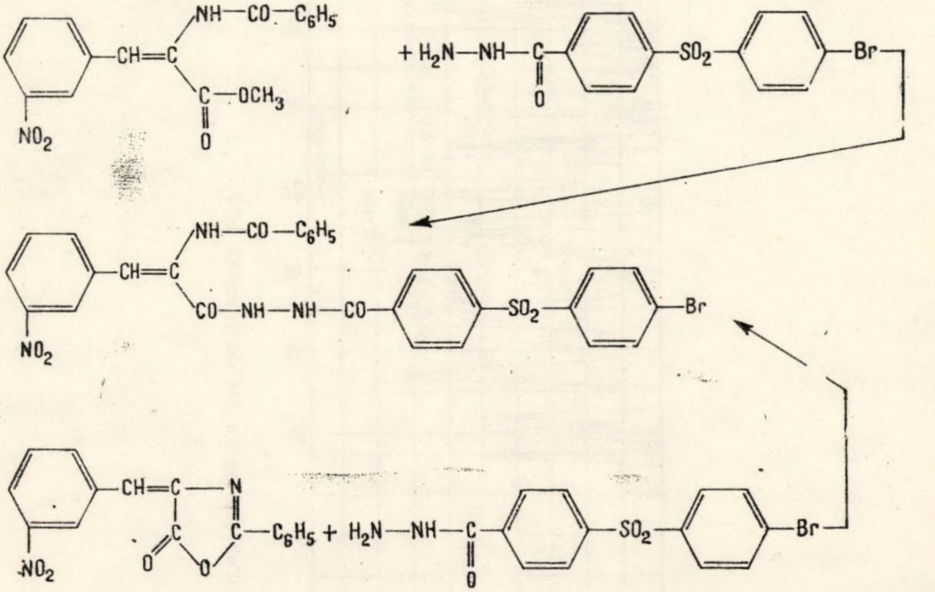
---

[12] M. Vanghelovici et C. Demetresco, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **3**, 157 (1960) ; **8**, 89 (1961) ; **9**, 291 (1962).



Confirmation de la structure par synthèse inverse

Nous avons décyclisé la phényl-2-(*m*)-nitro-benzylidène-4-azlactone-5 sous l'action du méthanol anhydre, en milieu alcalin, en obtenant l'ester méthylique de l'acide α-benzoylamino-(*m*)-nitro-cinnamique. On a fait réagir cet ester avec l'hydrazide de l'acide 4-brome-diphénylsulfonyl-4′-carboxylique et nous avons obtenu le même composé, auquel on arrive directement, par décyclisation de l'azlactone, sous l'action de la même hydrazide



Le point de fusion mixte de ces composés (P_f = 155°, de l'éthanol) n'a présenté aucune dépression.

ANALYSE SPECTRALE EN IR CONFIRMANT LA STRUCTURE DES NOUVELLES HYDRAZIDES*

On a effectué l'étude spectroscopique des nouveaux composés synthétisés, dans le domaine spectral compris entre 400—4000 cm^{-1}, par la technique de pastillage en bromure de potassium, en utilisant pour les déterminations un spectrophotomètre automatique du type UR_{10}, à double faisceau.

Nous présentons comme exemple, dans la figure 1 et le tableau 1, les attributions, que nous avons faites pour les bandes qui correspondent aux principaux groupements, actifs dans l'infrarouge, dans le cas du composé au n° 7.

---

* Les spectres d'absorption en IR ont été effectués en collaboration avec le physicien Florin Coman, que nous remercions vivement.

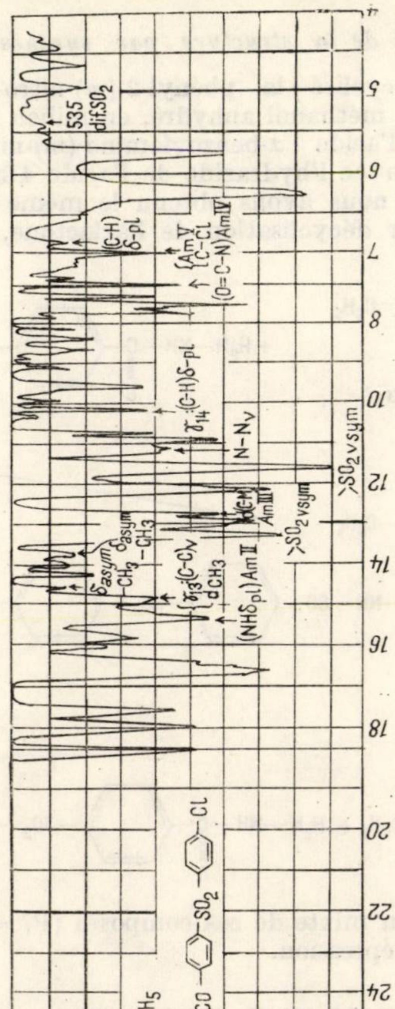


Fig. 1. — Spectre d'absorption en IR du composé n° 7.

Tableau 1

Les bandes d'absorption du composé nº 7 (cm^{-1})

Groupement	Attributions	Groupement	Attributions
$-CO-NH$ $NH-CO-$	$C=O$ Am. I . . 1660*	L'anneau benzénique	ν_4 : $(C-H)\delta\|\|$pl . 675
	$(NH\delta$pl.)Am. II . 1535		ν_{14} : $(C-H)$ $\delta\perp$pl . 1020
	$\delta(C-N)$ Am. III . 1275		ν_{12} : $(C-H)$v . . 3095
	$\delta(O=C-N)$ Am. IV 755		ν_{13} : $(C-C)$v ; δCH_3 1485
	Am. V . . . 705		
	NH v. 3320		
	$(N-N)$v 1110	$C-Cl$. 705	
SO_2	déf. 525		
	v_1 : sym. 1165		
	v_2 : asym. 1325	Phényl *p*-substitué 820	
$-CH_3$	sym. 1375		
	asym. 1455		

pl. = vibration dans le plan; Am. = Amide; v. = vibration de valence; déf. = vibration de déformation; sym. = vibration symétrique: asym. = vibration asymétrique; $\perp$ = vibration perpendiculaire au plan.

DONNÉES PHARMACOLOGIQUES PRÉLIMINAIRES**

On a étudié l'action parasympathicolytique *in vitro* sur le duodénum de rat. Ces composés, en dose de 15 mg/kgc, exercent un effet spasmolytique appréciable, sans influencer le spasme acétylcholinique ou baritique. Leur mécanisme d'action s'exerce probablement par l'intermédiaire des ions métalliques (Ca^{2+}, etc.), et sera précisé par des recherches approfondies, qui feront l'objet d'autres travaux.

On a effectué aussi un skreening de l'action tranquillisante-sédative des nouvelles hydrazides, sur des lots de souriceaux blancs, à l'aide du test d'évasion-sédation. On a constaté un effet net (compris entre 50—90%), surtout dans le cas des substances nºs 3 et 4, injectées par voie intrapéritonéale. En doses de 290 mg/kgc. et 220 mg/kgc., ces substances donnent un effet sédatif de 50%, après 30 minutes et de 70%, après 70 minutes, dès l'administration.

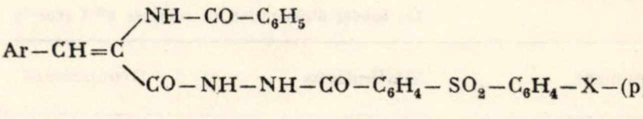
Tous les composés présentent une toxicité pratiquement négligeable. On n'a pas enregistré de cas létaux, ni après 48 heures. Ce fait nous permet de considérer l'intérêt de ces substances, du point de vue des perspectives thérapeutiques.

---

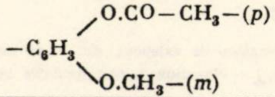
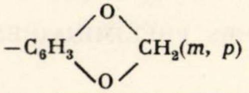
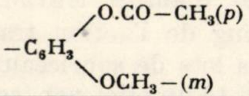
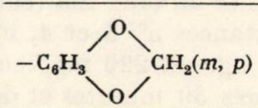
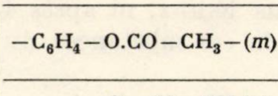
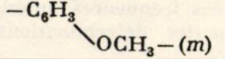
* Cette bande est déplacée vers le domaine des fréquences inférieures, à cause des liaisons d'hydrogène, qui se manifestent à l'état solide (les déterminations par la méthode du pastillage en KBr).

** Nous remercions le Dr V. Stroescu, Maître de conférences, le Dr P. Gane et le Dr A. Granici, de la Chaire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine Générale, pour les études pharmacodynamiques effectuées.

Tableau synoptique des nouveaux



$Ar-CH=C(NH-CO-C_6H_5)(CO-NH-NH-CO-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-X-(p))$.

Nº	$-X$	Ar−	Formule et poids moléculaire
1	$-H$	$-C_6H_4-NO_2-(m)$	$C_{29}H_{22}O_7N_4S$ (570, 57)
2	$-H$	$-C_6H_4-O-CO-CH_3(m)$	$C_{31}H_{25}O_7N_3S$ (583, 60)
3	$-H$	 $-C_6H_3(O.CO-CH_3-(p))(O.CH_3-(m))$	$C_{32}H_{27}O_8N_3S$ (613,63)
4	$-H$	 $-C_6H_3(O)_2CH_2(m, p)$	$C_{30}H_{23}O_7N_3S$ (569,56)
5	$-Cl$	$-C_6H_4-NO_2-(m)$	$C_{29}H_{21}O_7N_4SCl$ (605, 02)
6	$-Cl$	$-C_6H_4-O-CO-CH_3-(m)$	$C_{31}H_{24}O_7N_3SCl$ (618, 05)
7	$-Cl$	 $-C_6H_3(O.CO-CH_3(p))(OCH_3-(m))$	$C_{32}H_{26}O_8N_3SCl$ (648, 08)
8	$-Cl$	 $-C_6H_3(O)_2CH_2(m, p)$	$C_{30}H_{22}O_7N_3SCl$ (604, 02)
9	$-Br$	$-C_6H_4-NO_2-(m)$	$C_{29}H_{21}O_7N_4SBr$ (649, 48)
10	$-Br$	$-C_6H_4-O.CO-CH_3-(m)$	$C_{31}H_{24}O_7N_3SBr$ (662, 51)
11	$-Br$	 $-C_6H_3(O-CO-CH_3(p))(OCH_3-(m))$	$C_{32}H_{26}O_8N_3SBr$ (692,54)
12	$-Br$	 $-C_6H_3(O)_2CH_2$	$C_{30}H_{22}O_7N_3SBr$ (648,48)

composés synthétisés

P.t et solvant de cristallisation	Rend. %	N%		S%	
		Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
145° (éthanol)	62	9,82	9,83	5,62	5,70
177° (méthanol)	64	7,20	7,20	5,49	5,51
112° (éthanol)	79	6,85	6,85	5,23	5,31
218° (éthanol)	80,4	7,38	7,50	5,63	5,54
195° (éthanol)	59	9,26	9,29	5,30	5,33
222° (méthanol)	62	6,80	6,82	5,19	5,26
187° (éthanol)	78	6,48	6,50	4,95	4,86
165° (éthanol)	81	6,96	6,99	5,31	5,45
155° (éthanol)	63	8,63	8,71	4,95	4,99
167° (éthanol)	43	6,34	6,34	4,84	4,80
159° (éthanol)	73	6,07	6,15	4,63	4,59
160° (éthanol)	81,8	6,48	6,55	4,94	4,99

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les benzylidène-azlactones utilisées en tant que matières premières ont été synthétisées à l'aide des méthodes établies dans des recherches antérieures.[1,12]

Les hydrazydes des acides diphénylsulfonyl-carboxyliques ont été synthétisées selon les procédés, indiqués dans la littérature.[13]

Synthèse des nouvelles diphénylsulfonyl-hydrazides

Dans le tableau synoptique présenté ci-dessous, nous avons indiqué les données analytiques, les constantes physiques et les rendements pour tous les nouveaux composés synthétisés.

Nous donnons, en détail, la voie de synthèse pour trois de ces dérivés, à savoir une méthode de décyclisation sous l'action de chaque diphénylsulfonyl-hydrazide (non substituée, *p*-chlore ou respectivement *p*-brome-substituée).

Synthèse de la diphénylsulfonyl-hydrazide de l'acide α-benzoylamino-(m, p)-méthylènedioxy-cinnamique

2,92 g (0,01 mole) de (*m*, *p*)-méthylènedioxy-benzylidène-2-phényl-5-oxazolone ont été intimement mélangés dans un mortier, avec 5,52 g (0,02 mole) d'hydrazide de l'acide diphénylsulfonyl-carboxylique. Le mélange a été chauffé sous pression réduite (6 mmHg), sur un bain d'acide sulfurique. A 161° le mélange a commencé à fondre et la solution s'est colorée en jaune orange. A 167° on a remarqué une réaction violente de décyclisation, dans la masse entière du liquide et à 166° la fusion a été totale, le liquide prenant une couleur orange rouge intense. On a chauffé à 172°, pendant 5 minutes et ensuite on a refroidi, sous pression réduite, pendant 7 minutes. Nous avons obtenu une masse rouge, vitreuse, qui a été traitée avec de l'éthanol chaud pour l'élimination des résines. Ils se sont séparés des cristaux jaune canari, aciculaires, ayant le point de fusion = 218° (de l'éthanol). Rend. = 80,4 %

$C_{30}H_{24}O_7N_3S$ *Calculé* : N 7.38 ; S 5,63 %

(M = 569,56) *Trouvé* : N 7,50 ; S 5,54 %

Synthèse de la p-chlore-diphénylsulfonyl-hydrazide de l'acide α-benzoylamino-(p)-acétoxy-(m)-méthoxy-cinnamique

En partant de 2,37 g (0,01 mole) *p*-acétoxy-(*m*)-méthoxy-benzylidène-2-phényl-5-oxazolone et de 3,10 g (0,02 mole) hydrazide de l'acide *p*-Cl-diphénylsulfonyl-*p'*-carboxylique, dans les mêmes conditions que plus haut, à une pression de 8 mm Hg, le mélange de réaction a commencé à fondre à 155° et à 160° la fusion a été complète. Le liquide a pris une couleur orange intense. On a chauffé pendant 7 minutes à 164° ; on a refroidi sous pression réduite, pendant 5 minutes. La masse vitreuse obtenue, traitée comme plus haut avec de l'éthanol chaud, a déposé des cristaux aciculaires jaune canari, avec le point de fusion = 187° (de l'éthanol). Rend = 78 %

$C_{32}H_{26}O_8N_2SCl$ *Calculé* : N 6,48 ; S 4,95 %

(M = 648,08) *Trouvé* : N 6,50 ; S 4,86 %

---

[13] AL. MAVRODIN, V. ZOTTA, M. VIOREL-STOENESCU et D. OȚELEANU, *Pharm. Zhalle*, **9**, 353 (1956).

Synthèse de la p-brome-diphénylsulfonyl-hydrazide de l'acide α-benzoylamino-(m)-nitro-cinnamique

De 2,94 g (0,01 mole) *m*-NO_2-benzylidène-2-phényl-5-oxazolone et de 7,08 g (0,02 mole) hydrazide de l'acide *p*-Br-diphénylsulfonyl-*p'*-carboxylique, en conditions expérimentales similaires (6 mm Hg), on a obtenu une masse vitreuse jaune-brun, après la fusion totale du mélange de réaction à 170° et refroidissement, sous pression réduite, pendant 7 minutes. La masse de réaction a été traitée avec du méthanol chaud, pour l'élimination des résines, et on a obtenu des microcristaux, colorés en orange clair, avec le point de fusion 115° (de l'éthanol). Rend. = = 63 %

$C_{29}H_{21}O_7N_4SBr$	*Calculé* :	N 8,63 ;	S 4,95 %
(M = 649,47)	*Trouvé* :	N 8,71 ;	S 4,99 %

CONCLUSIONS

Par décyclisation de certaines benzylidènes-azlactones (convenablement substituées dans les positions *méta*, respectivement *méta-para* du noyau benzénique) sous l'action des hydrazides des acides diphénylsulfonyl-carboxyliques, on a obtenu de nouvelles hydrazides substituées de l'acide cinnamique.

La réaction a été réalisée dans la masse fondue et sous pression réduite.

La structure chimique des nouvelles hydrazides synthétisées a été établie avec exactitude, par synthèse inverse, par analyse chimique et par des études spectrales en IR

Compte tenu de l'analogie structurelle stérique avec les esters basiques, qui présentent un effet spasmolytique de type atropinique et conformément à l'hypothèse des cycles potentiels de Dodds, on a cherché à obtenir des composés, qui réunissent dans leur molécule les groupements responsables, tant de l'action spasmolytique neurotrope, que de celle musculotrope.

On discute la corrélation de l'intensité de l'effet biologique avec la distribution des densités électroniques, au niveau moléculaire.

Les données pharmacologiques, obtenues jusqu'à présent, permettent d'entrevoir, pour ces produits en général, des perspectives intéressantes comme substances parasympathicolytiques et tranquillisantes-sédatives. Vu leur toxicité extrêmement réduite, les nouveaux composés peuvent être administrés, à des doses thérapeutiques efficientes.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 127–134 (1971)

ON THE ISOLATION OF THE HOG BILE ACIDS

A. BALOGH and F. HODOŞAN

Institute of Chemistry, Cluj, Str. Donath 59–65

Received July 27, 1970

The separation of the hog bile acids and the TLC monitoring of the procedures used are reported.

It is well-known that the bile of vertebrates is an important source of steroids belonging to the cholanic acid series.[1] The hog bile has been investigated especially in the last two decades in order to find convenient isolation methods of hyodesoxycholic acid (I), its main steroidal component.[2 a,b] A few papers only were devoted to the exhaustive work-up of the hog bile,[3,4] among which the paper published by Lehmann [4] seems to be the most important as containing the simplest and the most efficient isolation scheme.

Our principal aim being the production of hyodesoxycholic acid (I) and its methyl ester (Ia), respectively, we focussed our attention firstly on methods enabling their easy isolation and purification. Thus we introduced in our laboratory practice as a routine procedure the maceration of the hog bile hydrolysate with ethyl acetate. This operation recommended firstly by Corbellini [5] enabled us to obtain a crude product easily convertible into methyl hyodesoxycholate (Ia). Later we became interested in the isolation of other steroid compounds, too, and we tried to solve this problem without modifying the initial procedure.

We considered that the first step in this direction must be the elaboration of reliable TLC methods enabling the estimation of the efficiency of the separation procedures. The TLC of the bile acids is usually performed in solvent systems containing acetic acid.[6] We observed that better separations can be brought about using formic acid (Table 1). Since the isolation of the hog bile acids is carried out through their methyl ester acetates [4,7,8] we studied the chromatographic behaviour of these compounds, too (Table 2).

---

[1] L. F. Fieser and M. Fieser, "Steroids", Reinhold Publishing Co., New York, 1959, p. 421.

[2] *a*: L. Vargha, M. Rados and M. Kraut, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **8**, 303 (1956); I. Ushizawa, S. Takani and K. Yamasaki, *Chem. Abstr*,. **51**, 14769 (1957); *b*: E. Fernholz, *Z. physiol. Chem.*, **232**, 202 (1935); G. C. Buckley and P. Ziegler (Canada Packers Ltd.), Amer. Pat. 2, 758, 120; *Chem. Abstr.*, **51**, 2890 (1957); H. Liebig, Amer. Pat. 3, 006, 927; *Chem. Abstr.*, **56**, 15591 (1962).

[3] D. Bor, G. Hortobágy and J. Fabri (Richter Gedeon Vegyészeti Gyár), Hung. Pat. 151, 398; *Chem. Abstr.*, **61**, 7274 (1964).

[4] G. Lehmann, L. Koppe, H.-J. Tepper, and G. Hilgetag, *Biochem. Z.*, **341**, 430 (1965).

[5] A. Corbellini, G. Nathanson and O. Cerri, *Gazz. chim. Ital.*, **85**, 1487 (1955).

Table 1

Rf **values of the hog bile acids on silica gel G in chloroform-formic acid -acetone (a) 100 : 2 : 3, (b) 100 : 3 : 5, (c) 150 : 7 : 3, (d) 100 :4,5 :7**

Substance	System			
	a	b	c	d
Hyocholic acid (IV)	0.04	0.05	0.07	0.26
Hyodesoxycholic acid (I)	0.18	0.16	0.23	0.34
Chenodesoxycholic acid (III)	0.19	0.18	0.28	0.35
3α-Hydroxy-6-oxo-5α-cholanic acid (IV)	0.48	0.51	0.53	0.65
Lithocholic acid (II)	0.63	0.88	0.65	0.70

Table 2

Rf **values of the methyl ester acetates of hog bile acids on silica gel G in the solvent systems:**
(a) benzine (65–70°) – benzene – ethyl acetate 24 : 3 : 3
(b) benzine (65–70°) – ethyl acetate 5 : 3
(c) benzine (65–70°) – ethyl acetate 1 : 1

Substance	System		
	a	b	c
Methyl hyocholate triacetate (IVa)	0.20	0.40	0.46
Methyl hyodesoxycholate diacetate (Ib)	0.56	0.70	0.74
Methyl chenodesoxycholate diacetate(IIIa)	0.43	0.62	0.65
Methyl 3α-acetoxy-6-oxo-5α-cholanate (Va)	0.35	0.52	0.57
Methyl lithocholate acetate (IIa)	0.86	0.88	0.88

From the chromatogram pictured in figure 1 one can draw the following conclusions :

The hog bile hydrolysate contains beside the expected compounds (comparison with the standard substances) an unknown compound having a polarity close to that of lithocholic acid (II) ; unfortunately we were not able to isolate and to characterize this compound. Despite the very close *Rf* values of hyodesoxycholic acid (I) and chenodesoxycholic acid (III) (Table 1) their mixture gives a clear-cut doublet. It follows that the deformed spot around *Rf* = 0.25 exhibited by the hog bile hydrolysate is very probably produced by these two acids I and III.[9]

---

[6] J. S. Kirchner, "Thin-Layer Chromatography", Interscience Publishers, New York, 1967, p. 606.

[7] P. Ziegler, *Canad. J. Chem.*, **34**, 523 (1956).

[8] G. Lehmann, H.-J. Tepper and G. Hilgetag, *Biochem. Z.*, **340**, 75 (1964).

[9] β-Hyodesoxycholic acid is expected to appear also about here. Though its occurrence in the hog bile has been reported long ago by T. Kimura, *Z. physiol. Chem.*, **248**, 280 (1937), none of the chemists working subsequently with this material mentioned its separation.

Comparison of the samples 1, 2 and 3 (Fig. 1) shows that the maceration with ethyl acetate of the bile hydrolysate results in the dissolution of the cholesterol (VI). Hyocholic acid (IV) remains nearly completely in the solid phase, while 3 α-hydroxy-6-oxo-5α-cholanic acid (V) and lithocholic acid (II) pass largely in the ethyl acetate layer; chenodesoxycholic acid (III) is distributed between the two phases.

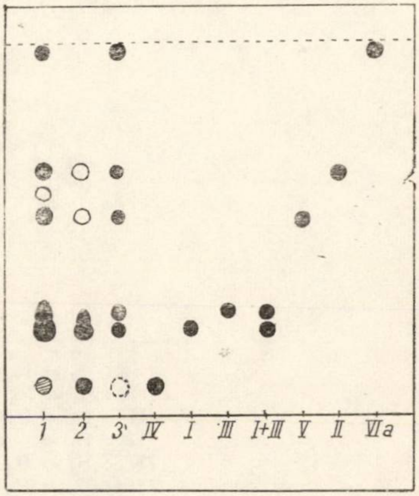


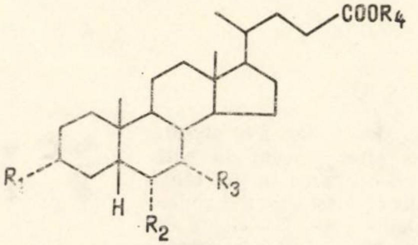
Fig. 1. — TLC of the hog bile hydrolysate (*1*), mixture of bile acids after maceration with ethyl acetate (*2*), substances contained in the ethyl acetate liquor (*3*). *Standard substances*: hyodesoxycholic acid (I). lithocholic acid (II), chenodesoxycholic acid (III), hyocholic acid (IV), 3α-hydroxy-6-oxo-5α-cholanic acid (V), cholesterol (VI). *Solvent system*: chloroform-formic acid-acetone 150 : 7 : 5.

From the foregoing it appears that the residue remained after maceration can be used for the isolation of hyodesoxycholic acid (I) (the major constituent), hyocholic acid (IV) and chenodesoxycholic acid (III). The isolation of hyodesoxycholic acid (I) was carried out as usual in the form of its methyl ester (Ia) (adduct with benzene).[2a] The lack of a considerable amount of 3α-hydroxy-6-oxo-5α-cholanic acid (V) enabled the easy separation of hyocholic acid (IV) as its methyl ester triacetate (IVa). The separation of chenodesoxycholic acid (III) was found not to be advantageous and the corresponding fraction was combined with that obtained from the ethyl acetate liquor.

The resolution of the mixture contained in the ethyl acetate liquor was performed after esterification with methanol and subsequent acetylation. A preliminary purification of this product by trituration with benzine was performed in order to remove the resinous impurities. A partial solubilization of methyl cheno desoxycholate diacetate (IIIa) and methyl 3α-acetoxy-6-oxo-5α-cholanate (Va) took also place; these substances could be isolated only by column chromatography. From the fraction insoluble in benzine the same substances IIIa and Va could be isolated easily using their solubility difference in hexane.

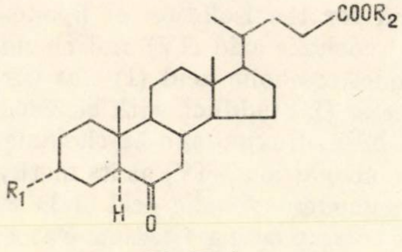
Using the isolation schemes reported here (details see in the experimental part), from 1000 ml of fresh hog bile the following amounts of steroids could be obtained:

— 30 g of methyl hyodesoxycholate (Ia),
— 9 g of methyl 3α-acetoxy-6-oxo-5α-cholanate (Va),
— 5 g of methyl chenodesoxycholate diacetate (IIIa),
— 1.5 g of methyl hyocholate triacetate (IVa).



I–IVa

I : $R_1 = R_2 = OH$, $R_3 = R_4 = H$
Ia : $R_1 = R_2 = OH$, $R_3 = H$, $R_4 = CH_3$
Ib : $R_1 = R_2 = OAc$, $R_3 = H$, $R_4 = CH_3$
II : $R_1 = OH$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$
IIa : $R_1 = OAc$, $R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_3$
III : $R_1 = R_3 = OH$, $R_2 = R_4 = H$
IIIa : $R_1 = R_3 = OAc$, $R_2 = H$, $R_4 = CH_3$
IV : $R_1 = R_2 = R_3 = OH$, $R_4 = H$
IVa : $R_1 = R_2 = R_3 = OAc$, $R_4 = CH_3$



V–Va

V : $R_1 = OH$, $R_2 = H$
Va : $R_1 = OAc$, $R_2 = CH_3$

EXPERIMENTAL

A. *Chromatographic investigations*

The TLC determinations were performed on silica gel G. Plates of 18 × 20 cm activated on heating at 120° for 2 hours were used.

The solvent systems are given in Table 1 and 2. For the detection a mixture of phosphomolybdic acid 10 % in ethanol and sulfuric acid ($d = 1.28$) 2 : 5 giving blue spots was used. The colours shown by other spray reagents are listed in table 3.

Table 3

Color reactions shown by the hog bile acids with various reagents

Substance		$Ac_2O-EtOH/H_2SO_4$	H_3PO_4	H_3PO_4/vanillin	$SbCl_3$
Hyocholic acid (V)	day light	grey	brownish-yellow	brownish-violet	grey-violet
	UV light	pink	silver-white	blue	brick-red
Hyodesoxycholic acid (I)	day light	grey	light brown	pink	grey
	UV light	pink	blue	light violet	pink-violet
Chenodesoxycholic acid (III)	day light	grey	—	pink	grey
	UV light	pink	blue	violet	pink-violet
3α-Hydroxy-6-oxo-5α-cholanic acid (V)	day light	yellow-brown	brick-red	—	—
	UV light	violet	silver-white	—	green
Lithocholic acid (II)	day light	grey-violet	—	—	—
	UV light	pink	blue	—	silver-white

B. *Isolation of the bile acids*

The fresh hog bile (1 liter) was heated for 6 hours at 135° in an autoclave with 150 g of sodium hydroxyde and 100 ml of ethanol. After cooling at about 70—90° warm water (8 litres) was added and stirred until complete dissolution. The solution was treated with 400 ml of conc. hydrochloric acid in 2 litres of water. The resinous precipitate was separated and kneaded with fresh water. The product which meanwhile became frail was filtered and kept at room temperature for 3—4 hours. After grinding it was dried for 3—4 days at room temperature. The dry product (86 g) was triturated twice with 50 ml of ethyl acetate at room temperature. The grey powder thus obtained was boiled twice with 50 ml of ethyl acetate. A white product (30 g) melting unprecisely at about 192—195° was finally obtained.

a. *Isolation of hyodesoxycholic acid (I) as its methyl ester (Ia).* Twenty eight grams from the above obtained product were dissolved in 300 ml of methanol, treated with 12 ml of conc. sulfuric acid in 50 ml of methanol and allowed to stand for 24 hours at room temperature. The solution was neutralized with sodium bicarbonate, concentrated to a small volume (about 50 ml), diluted with water and extracted with 300 ml of benzene. The organic layer was washed twice with 100 ml of sodium bicarbonate solution 10%, twice with 100 ml of sodium chloride solution 5%, and finally with water (on acidification the combined alkaline solutions gave 2.5 g of hyodesoxycholic acid). After drying the benzene solution was distilled to 1/2 of the initial volume and allowed to stand at room temperature overnight. The methyl ester (Ia) — benzene adduct was filtered and dried. Yield: 20 g; m.p. 117—118°. A second crop of about 3 g was obtained by concentration of the mother liquor.

b. *Isolation of hyocholic acid (IV) as its methyl ester triacetate (IVa)* (see Fig. 2). The benzene solution remained after isolation of the methyl ester Ia was distilled to dryness and 5.5 g of a crude product was obtained. This was refluxed for 5 hours with 20 ml of acetic anhydride and 4 g of potassium acetate. After cooling the solution was poured into 350 ml of cold water

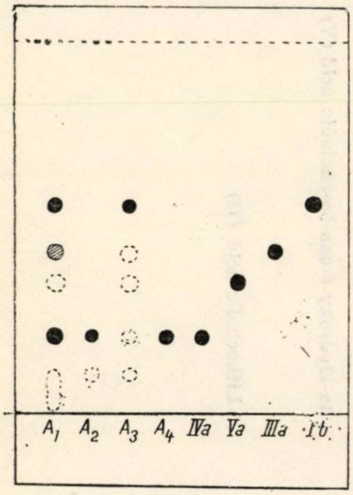


Fig. 2. — TLC monitoring of the separation of hyocholic acid (IV) as its methyl ester triacetate (IVa). *Standard substances*: methyl hyodesoxycholate diacetate (Ib), methyl chenodesoxycholate diacetate (IIIa), methyl hyocholate triacetate (IVa), methyl 3α-acetoxy-6-oxo-5α-cholanate (Va). *Solvent system*: benzine (65—70°) —benzene-ethyl acetate 24 : 3 : 3

containing 2 ml of conc. sulfuric acid and stirred for 4 hours. After decantation of the aqueous layer, 350 ml of water containing 2 ml of conc. sulfuric acid were added and allowed to stand at room temperature overnight. The precipitate was filtered, washed with water and dried. The product obtained (A_1 on Fig. 2) was dissolved in 250 ml of boiling hexane and allowed to stand overnigth. The crystalline precipitate (A_2) was filtered and recrystallized twice from methanol and subsequently from benzine. One obtained 1 g of compound IVa, melting at 184—185° (A_4). A second crop of 0.5 g (m.p. 183—185°) was recovered from the methanol and benzine mother liquors.

The hexane solution was evaporated to dryness and the residue (A_3) hydrolysed with methanolic potassium hydroxide. Crude hyodesoxycholic acid (I) (3 g) was thus obtained which was purified through its methyl ester (Ia) (1.5 g; m.p. 115—117°).

The benzene mother liquor remained after the recrystallization of the methyl ester Ia was evaporated to dryness. The residue (1 g) contained mainly methyl chenodesoxycholate identified by TLC.

c. *Isolation of 3α-hydroxy-6-oxo-5α-cholanic acid (V) as its methyl ester acetate (Va).* (see Fig. 3). The ethyl acetate liquors resulted by the maceration of the crude bile acids mixture were evaporated to dryness. The crude product (51 g) was dissolved in 400 ml of methanol and treated with 10 ml of sulfuric acid containing 30 % SO_3 in 100 ml of methanol. After standing for 24 hours at room temperature the solution was neutralized with sodium bicarbonate solution 10 % and concentrated under reduced pressure to 100 ml. The solution was diluted with 1000 ml of water, extracted with 500 ml of benzene, and the organic layer washed twice with 100 ml of sodium bicarbonate solution 10 %, twice with 100 ml of sodium chloride solution 5 %, and finally with water. The benzene solution was concentrated to 150 ml. The crystalline methyl hyodesoxycholate (Ia) was filtered and recrystallized from benzene (1.8 g; m.p. 115—117°).

The mother liquor was evaporated to dryness under reduced pressure. The crude product was refluxed for 5 hours with 150 ml of acetic anhydride and 5 g potassium acetate. After cooling the solution was poured into 2 litres of water containing 4 ml of conc. sulfuric acid and stirred for 8 hours. The resinous product was treated with a new quantity of acidulated water and allowed to stand overnight. A crystalline precipitate impregnated with a brown oil was thus obtained which was filtered and pressed. The grey crystalline powder resulted (B_1 on Fig. 3) was washed with small amounts of light benzine and finally triturated in a mortar with 20 ml of benzine. One obtained 11 g of a crystalline product (B_2) and a dark brown viscous material (B_3) resulted by the evaporation of the benzine mother liquors. The fraction B_2 was dissolved in 150 ml of boiling hexane and allowed to stand at room temperature overnight. The crystals formed (7 g) were filtered and recrystallized from 100 ml of methanol (5 g; m.p. 175—180°) (B_4). Subsequent crystallization from 50 ml of methanol (with charcoal) gave 3.5 g of substance Va melting at 182—184° (B_5), which after purification from 15 ml of acetic acid melted at 186—187°. From the mother liquors an additional crop of 2.2 g substance (m.p. 184—185°) could be isolated.

d. *Isolation of chenodesoxycholic acid (III) as its methyl ester diacetate (IIIa).* The hexane mother liquor resulted by the separation of the substance Va was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue was recrystalized twice from methanol. Yield: 2.5 g; m.p. 128—130° (B_6 on Fig. 3).

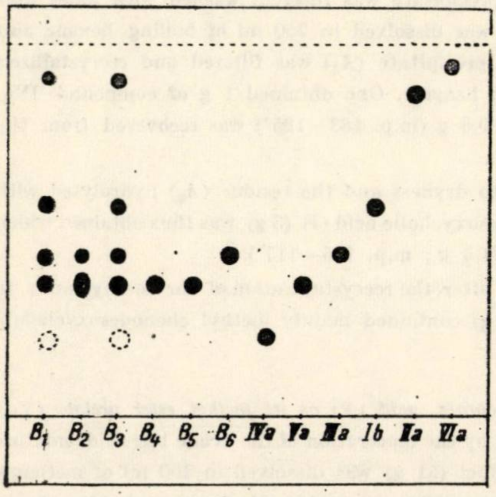


Fig. 3. — TLC monitoring of the separation of methyl 3α-acetoxy-6-oxo-5α-cholanate-(Va) and methyl chenodesoxycholate diacetate (IIIa). *Standard substances*: methyl hyodesoxycholate diacetate (Ib), methyl litchoholate acetate (IIa), methyl chenodesoxycholate diacetate (IIIa), methyl hyocholate triacetate (IVa), methyl 3α-acetoxy-6-oxo-5α-cholanate (Va) cholesterol acetate (VIa). *Solvent system*: benzine (65—70°) — benzene — ethyl acetate 24 : 3 : 3.

e. *Processing of the fraction B_3*

The fraction B_3 was chromatographed on silica gel containing 15% water. For 2.7 g of substance in 40 ml of benzine (80—88°) 500 g of silica gel were used. The column was washed with 1500 ml of benzine and subsequently with 2000 ml of a mixture of benzine-ethyl acetate 5 : 1; fractions of 20 ml were collected. The fractions 59—61 gave after recrystallization from hexane 0.25 g of compound Va (m.p. 178—180°). Fractions 62—66 gave 0.15 g of compound IIIa (m.p. 128—130°). Yields calculated for the whole fraction B_3: 3.7 g Va and 2.3 g IIIa.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 135–141 (1971)

AS-TRIAZINE DERIVATIVES WITH POTENTIAL THERAPEUTIC ACTION. XI*

THIONATION OF 6-METHYLTHIO-AS-TRIAZINE-3,5 (2H, 4H) DIONE

C. CRISTESCU and SILVIA SITARU

Chemical and Pharmaceutical Research Institute, Bucharest, Şos. Vitan 112

Received March 9, 1970

Thionation with P_2S_5 in pyridine of 6-methylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione occurs selectively in position-5, yielding 5-thioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H)dione, at the molar ratio as-triazine-P_2S_5 of 2 : 1. The increasing amount of P_2S_5 is leading to the dimercapto-derivative. These compounds can be alkylated at S_5 and $S_{3,5}$. The S_5-alkyl and $S_{3,5}$-dialkyl-derivatives thus obtained, can react with ammonia or hydrazine to 5-amino or 5-hydrazine-derivatives without affectating the 6-methylthio-group.

In a previous work,[1] the selective thionation of 5-benzylthio-6-azauracil [6-benzylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione] with phosphorus pentasulphide was studied. Continuing our studies on the thionation of the 6-alkylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione with P_2S_5 and the obtaining of possible intermediates in the synthesis of 6-alkylthio-as-triazine-5-substituted, the thionation of 6-methylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione, has now been investigated.

In the present work, besides the preparation of intermediates for the synthesis of 5-amino-6-substituted-as-triazine-3(2H) one, the molar ratio as-triazine : P_2S_5 in the thionation reaction as well as the stability of 6-alkylthio-group on different reactions have been studied.

It is known that as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione with P_2S_5 in a molar ratio as-triazine : P_2S_5 of 1 : 2 leads to the thionation product in a low yield. Lately *Mizuno* at al.[2] have improved the yield using a molar ratio as-triazine : P_2S_5 of 2 : 1 and pure reagents.

In our laboratory we found that 6-methylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione [3] (I) with phosphorus pentasulphide in pyridine (with a content of 0.1–0.3% water) is selectively thionated in position-5 to give 5-thioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione (II). The yield is 90% at a molar ratio substance : P_2S_5 of 2 : 1. The increasing amount of P_2S_5 at a molar ratio 1 : 4 (substance : P_2S_5) leads to 3,5-dithioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H) dithione (VII) with 40% yield. The compound VII is also obtained from 5-thioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione with phosphorus pentasulphide in pyridine at a molar ratio of 1 : 2 (substance : P_2S_5).

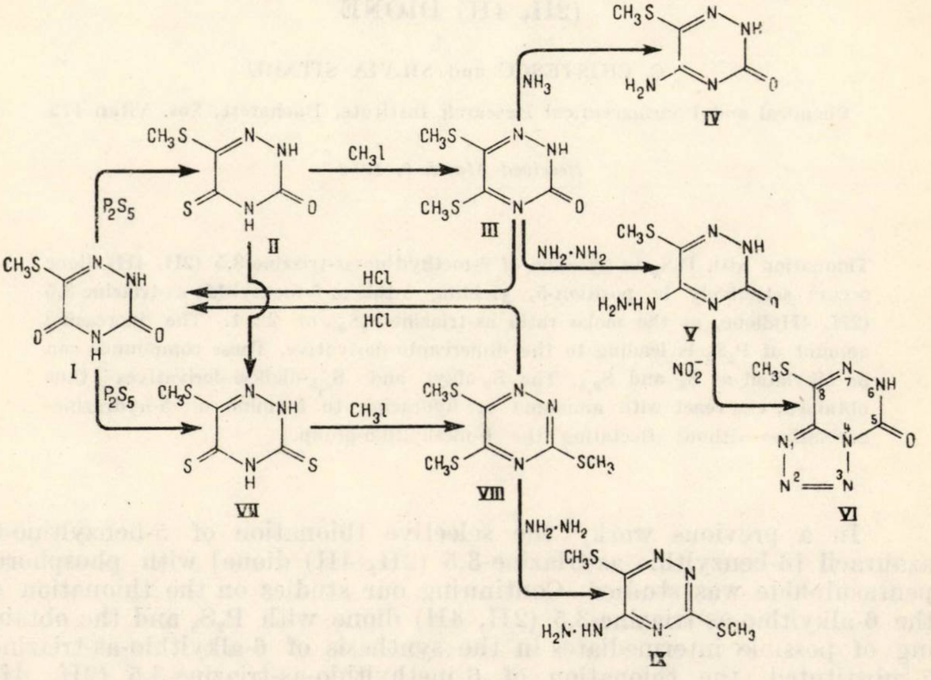
---

* Part X, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1409 (1970).

[1] C. Cristescu and V. Badea, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 913 (1967).

[2] Y. Mizuno, M. Ikehara and K. A. Watanabe, *Chem. Pharm. Bull.* (*Japan*), **10**, 647 (1962).

[3] C. Cristescu and T. Panaitescu, *Pharmazie*, **17**, 209 (1962).



Alkylation of both monothio- and dithio-derivatives of 6-methylthio-as-triazine with methyl iodide in alkali, is leading to the corresponding methylmercapto-derivatives. Thus 5-thioxo-6-methylthio-as-triazine 3,5 (2H, 4H) dione in hydro-alcoholic medium and in the presence of a sodium hydroxide solution (1 Ec.) leads to 5,6-dimethylthio-as-triazine-3(2H) one (III). Similarly VII gives 3,5,6-trimethylthio-as-triazine (VIII) with good yield. All these reactions take place at room temperature with about 90% yield.

The lability of the methyl-mercapto groups of the position-5 in the derivatives III and VIII, facilitates the replacement of the mercapto group by amino, hydrazino or oxo groups. Thus III treated with ammonia, in methanol, at room temperature leads to 5-amino-6-methylthio-as-triazine-3(2H)one (IV) (5-methylthio-6-azacytozine). When III is treated with hydrazine, in isopropanol media on reflux, the 5-hydrazine-6-methylthio-as-triazine-3(2H)one (IV) is obtained. The treatment of III with hydrochloric acid, in hydro-alcoholic media, gives 6-methyl-thio-as-triazine-3,5(2H, 4H)dione, the raw-material I. It is interesting to note that the increase in the amount of ammonia, hydrazine or hydrochloric acid, does not affect the 6-methylthio-group of compound III, only the 5-methylthio-group is eliminated. Similarly, when VIII was treated with hydrazine, in ethanol medium, it gave 3,6-dimethyl-thio-5-hydrazine-as-triazine (IX). The treatment of VIII with hydrochloric acid, in hydroalcoholic medium, gives the raw material I.

5-Hydrazine-6-methylthio-as-triazine-3(2H)one treated with nitrous acid in water (2—4°) offered 8-methylthio-5-oxo-5,6-dihydro-tetrazolo [1,5-d]-as-triazine (VI).

Table 1

Screening data [a, b]

Compound	Test system [c]	No. of injections [d]	Dose mg/kg	Survivors	Animal wt. dif. in g (T — C) [e]	Tumor wt. in g or Survival [f] days T/C	T/C [g] %
I	LE	1	400	6/6	—00.3	8.8/9.3	94
		1	200	6/6	00.2	9.5/9.3	102
		1	100	6/6	—00.5	9.3/9.3	100
		9	400	3/6	—01.3	9.7/9.7	
		9	200	6/6	—00.4	9.3/9.3	100
II	LE	1	400	6/6	—02.4	8.7/9.1	95
		1	200	6/6	—01.2	9.2/9.1	101
		1	100	6/6	00.1	8.8/9.1	96
		9	400	1/6	01.5	9.0/9.7	
		9	100	6/6	00.2	8.8/9.3	94
III	LE	1	400	2/6	00.3	9.0/9.1	
		1	200	6/6	—01.9	8.8/9.1	96
		1	100	6/6	—01.7	9.5/9.1	104
		9	185	4/6	—01.2	9.0/9.7	92
IV	LE	1	400	6/6	—02.8	8.7/10.0	87
V	LE	1	400	4/6	—02.1	10.0/9.7	103

[a] Only a part of the data is presented.
[b] Assay performed according to specification established by CCNSC as reported in *Cancer Chemotherapy Rept.*, **25**, 1 (1962).
[c] LE — L 1210 Lymphoid leukemia.
[d] Total number of injections.
[e] Average weight change of test group (*T*) minus average weight change of control (*C*) animals in grams.
[f] Survival days of LE test systems.
[g] The requirements for passing different stages of the sequential screen where the value of T/C in a single test at a nontoxic dose must be as follows: Stage 1 T/C ⩾ 125% and Stage 2 T/C ⩾ 156% (in L 1210 Lymphoid leukemia).

Infrared spectra of the compounds II—V showed an intensive absorption band at 1658—1708 cm^{-1} [$\bar{\nu}$ (C=O)], indicating the oxo-structure of these derivatives.[4,5] In the dithioxo-VII and oxothioxo-II-

---

[4] M. Horák and J. Gut, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 1680 (1961).
[5] M. Horák and J. Gut, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 3392 (1963).

derivatives, the vibration $\bar{\nu}(C{=}S)$ has been found near 1100 cm^{-1}. The C=S band in the oxothioxo compounds occurs higher than in the dithioxo compound. In the tetrazolo-as-triazine compound, the value of the frequency $\bar{\nu}(C{=}O)$ is relatively higher (1766 cm^{-1}) than in the oxo- and oxothioxo-compounds.

The methylthio group of derivatives, behaves characteristically by absorbing in the region of the C—H stretching vibration[6,7] around 3000, 2930 and 2850 cm^{-1}. The compounds also showed medium-strong-band around 1320 and 1430 cm^{-1}, assigned to the δs (C—H) and δas(C—H) vibration of the SCH_3 group.[6,8,9]

ANTITUMOROUS ESTIMATION

The results obtained from the testing of compounds prepared in this investigation are shown in table I. The testing was performed under the auspices of the Cancer Chemotherapy National Service Center (CCNSC), Bethesda, Md. From the testing data available till now it is evident that this series of compounds (I—V) possesses a reduced activity as inhibitory agents in L 1210 Lymphoid leukemia.

EXPERIMENTAL

Melting points were determine on a heating microscope stage. Analytical samples were dried at 20°/5 Torr for 8 hours over P_2O_5. The infrared spectra were measured in pressed potassium bromide disks on a Zeiss Jena UR-10 spectrophotometer.

5-Thioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H)dione (II)

6-Methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H)dione (7.95 g; 0.05 M) was dissolved in pyridine (150 ml) with a content of 0.1—0.3% water and phosphorus pentasulphide (5.5 g; 0.025 M) was added at 50°. The mixture was heated under reflux for 3 hours with stirring. The clear orange-red solution was decanted after cooling at room temperature and concentrated at 40° under reduced pressure. The dry residue was dissolved in N/1 sodium hydroxide (250 ml), treated with active charcoal, filtered and adjusted to pH 3 with 10% hydrochloric acid. After cooling at 4° (over night), the product was recrystallized from ethanol to yield 7.87 g (90%) 5-thioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione with m.p> 300°. The analytical sample melted at 306° (dec.) from isopropanol.

IR: $\bar{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1708 (C = 0); 1141 (C=S); 3250 (N—H); 3005, 2930, 2870 (C—H aliphatic)

$C_4H_5N_3OS_2$	*Calcd.*:	C, 27.29;	H, 2.70;	N,23.97;	S, 36.59%;
(175.23)	*Found*:	C, 27.50;	H, 2.70;	N, 24.20;	S, 36.20%.

---

[6] N. S. Ham and J. B. Willis, *Spectrochim. Acta*, **16**, 279 (1960).
[7] A. Pozefsky and N. P. Coggeshall, *Analyt. Chim.*,**23**, 1611 (1951).
[8] A. Menefee, D. A. Alford and C. B. Scott, *J. Org. Chem.*, **22**, 792 (1957).
[9] I. F. Troter and W. H. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 481.

5,6-Dimethylthio-as-triazine-3(2H)one (III)

5-Thioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H)dione (5.25 g ; 0.03 M) was dissolved at 40° in ethanol (100 ml) and 30 ml N/1 sodium hydroxide (1.2 g ; 0.03 M). A solution of methyl iodide (5 g ; 0.035 M) in ethanol (5 ml) was added and the mixture was stirred at room temperature for 4 hours. The mixture was evaporated *in vacuo* and the residue dissolved in chloroform (100 ml). The chloroform solution was filtered and extracted 2 times with 100 ml N/1 sodium hxdroxide, and washed with water (2 × 50 ml). The aqueous alkaline solution was acidified to pH 5 with acetic acid. The precipitate was filtered, dried and recrystallized from ethanol. Yield, 4.5 g (86 %) 5,6-dimethylthio-as-triazine-3(2H)-one with m.p.226–227°. The analytical sample melted at 227–228° after recrystallization from ethanol.

IR ; $\bar{\nu}$ max., in cm^{-1} : 1666 (C=O) ; 3224 (N–H) ; 3000, 2924, 2878 (C–H aliphatic)

$C_5H_7N_3OS_2$ *Calcd.* : C, 31.37 ; H, 3.72 ; N, 22.14 ; S, 33.80 % ;
(189.25) *Found* : C, 31.65 ; H, 3.90 ; N, 21.90 ; S, 33.60 %.

Hydrolysis : 0.189 g of III was boiled with 5 ml ethanol and 0.5 ml 10 % hydrochloric acid, for 30 minutes. The solution was evaporated under reduced pressure. The residue melted at 270° after recrystallization from water. Yield, 0.143 (90 %) 6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H) dione without depression when mixed with an authentic sample.

5-Amino-6-methylthio-as-triazine-3(2H)one (IV)

5,6-Dimethylthio-as-triazine-3(2H)one (3.78 g ; 0.02 M) was placed into a steel autoclave chilled to 0° and treated with absolute ethanol (150 ml) previously saturated at 0° with dry ammonia. The mixture was kept standing at room temperature for 7 days. The solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was recrystallized from ethanol-water (3 : 10). Yield, 2.52 g (80 %) 5-amino-6-methylthio-as-triazine-3(2H) one with m.p. 298–301° (dec.). The analytical sample recrystallized from ethanol melted at 299–301°(dec.).

IR : $\bar{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1658 (C=O) ; 3266 (N–H) ; 3004, 2929, 2858 (C–H aliphatic)

$C_4H_6N_4OS$ *Calcd.* : C, 30.37 ; H, 3.81 ; N, 35.42 ; S, 20.27 % ;
(158.17) *Found* : C, 30.50 ; H, 3.90 ; N, 36.60 ; S, 20.40 %

5-Hydrazine-6-methylthio-as-triazine-3(2H)one (V)

5,6-Dimethylthio-as-triazine-3(2H)one (3.0 g ; 0.016 M) was dissolved in ethanol (200 ml) and 1.5 g 80 % hydrazine hydrate (0.028 M) was added at 60°. The mixture was heated under reflux for 3 hours with stirring. After cooling at room temperature, the mixture was adjusted to pH 5 with 10 % hydrochloric acid and maintained at 4° over night. The solid was filtered and recrystallized from water. Yield, 2.3 g (85 %) 5-hydrazine-6-methylthio-as-triazine 3(2H)one with m.p. > 300°. For analysis, a sample was recrystallized two times from water.

IR : $\bar{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1708 (C=O) ; 3254 (N–H) ; 1658 δ(N–H), 3025, 2925, 2850 (C–H aliphatic)

$C_4H_7N_5OS$ *Calcd.* : C, 27.73 ; H, 4.07 ; N, 40.44 ; S, 18.51 % ;
(173.19) *Found* : C, 27.90 ; H, 4.20 ; N, 40.40 ; S, 18.80 %.

8-Methylthio-5-oxo,5,6-dihydro-tetrazolo [1.5-d]-as-triazine (VI)

5-Hydrazine-6-methylthio-as-triazine-3(2H)one (0.865 g; 0.005 M) was dissolved in 5 % hydrochloric acid (40 ml). The solution was treated, at 0—3°, with a sodium nitrite solution (0.347 g; 0.00505 M in 10 ml water). The mixture was stirred for 1 hour at 0—3° and for 1 hour at room temperature. The solid was collected by filtration, washed with water, recrystallized from ethanol-water (2 :8) and dried *in vacuo* over P_2O_5. Yield, 0.5 g (54 %) 8-methylthio-5-oxo-5,6-dihydro-tetrazolo [1.5-d]-as-triazine with m.p. 162—164° (dec). The analytical sample melted at the same temperature after recrystallization from isopropanol-water (1 : 3).

IR : $\bar{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1766 (C=O) ; 3200 (N—H) ; 3016, 2941, 2666 (C—H aliphatic)

$C_4H_4N_6OS$ *Calcd.* : C, 26,08 ; H, 2.18 ; N, 45.63 ; S, 17.40 % ;
(184.18) *Found* : C, 26.30 ; H, 2.00 ; N, 45.90 ; S, 17.10 %.

3,5-Dithioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H) dithione(VII)

A. 5-Thioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H)dione (1.75 g; 0.01 M) was dissolved in pyridine (100 ml), with a content of 0.1 %, water, and 4.4 g (0.02 M) phosphorus pentasulphide was added at 40°. The mixture was heated under reflux for 7 hours under stirring. The clear brown-red solution was decanted after standing at room temperature for 16 hours and concentrated under reduced pressure at 40°. The dry residue was dissolved in N/1 sodium hydroxide (25 ml), treated with active charcoal and filtered. After adjusted to pH 3 with 10 % hydrochloric acid, the resulting product was filtered, dried and purified by column chromatography on silicagel using benzene and benzene-ethyl acetate (50 : 1). Yield, 1.15 g (60 %) 3,5-dithioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5(2H,4H)dithione, orange-red needles with m.p. > 300°. The analytical sample was recrystallized from ethyl acetate-heptane (1 : 1).

IR : $\bar{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1104 (C=S) ; 3150 (N—H) ; 3024, 2916, 2850 (C—H aliphatic)

$C_4H_5N_3S_3$ *Calcd.* : C, 25.11 ; H, 2.63 ; N, 21.96 ; S, 50.28 % ;
(191.30) *Found* : C, 25.00 ; H. 2.90 ; N, 21.80 ; S, 50.50 %.

B. 1.59 g (0.02 M) 6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H)dione was treated with phosphorus pentasulphide (8.8 g ; 0.04 M) in pyridine as in the case of the method A, to give 0.77 g (40 %) 3,5-dithioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H)dithione with m.p. > 300°. The elementary analysis, infrared spectrum and TLC were indentical to those of an authentic sample.

3,5,6-Trimethylthio-as-triazine (VIII)

3,5-Dithioxo-6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H)dithione (3.82 g; 0.02 M) was dissolved in ethanol (250 ml) and 40 ml/N1 sodium hydroxyde (0.04 M). A solution of methyl iodide (5.92 g ; 0.042 M) in ethanol (10 ml) was added. The mixture was kept standing at room temperature for 16 hours. The solvent was evaporated *in vacuo* and the residue dissolved in chloroform (150 ml). The chloroformic solution was washed with water (2×50 ml), dried (Na_2SO_4) and evaporated *in vacuo*. The residue melted at 89—90° after recrystallization from ethanol. Yield, 3.59 g (90 %) 3,5,6-trimethylthio-as-triazine. A sample for analysis recrystallized from ethanol melted at 90—92°.

IR : $\bar{\nu}$ max., in cm^{-1}, 3012, 2937, 2830 (C—H aliphatic)

$C_6H_9N_3S_3$ *Calcd.* : C, 32.86 ; H, 4.10 ; N, 19.61 ; S, 43.91 % ;
(219.24) *Found* : C, 33.00 ; H, 4.10 ; N, 19.70 ; S, 44.20 %.

Hydrolysis : 0.219 g of VIII with 10 ml ethanol and 0.5 ml 5N hydrochrloic acid was boiled for 1 hour. The mixture was evaporated *in vacuo* and the residue, after recrystallization from water, melted at 269—270°, showing no depression when mixed with an authentic sample. Yield, 0.128 g (80%) 6-methylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H)dione (I).

5-Hydrazine-3,6-dimethylthio-as-triazine (*IX*)

3,5,6-Trimethylthio-as-triazine (0.502 g; 0.0023 M) was dissolved in ethanol (50 ml) and 0.161 g 80% hydrazine hydrate (0.125 g of 100%; 0.025 M) was added. The mixture was heated under reflux for 4 hours under stirring. The solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was recrystallized from ethanol. Yield, 0.386 g (83%) 5-hydrazine-3,6-dimethylthio-as-triazine, yellow needles, with m.p. 167—168° (dec). The analytical sample melted at 169—170° (dec.) after recrystallization from ethyl acetate.
IR : $\bar{\nu}$ max., in cm^{-1} 3241 (N—H); 1641 δ(N—H); 2992, 2925, 2874 (C—H aliphatic)

$C_5H_9N_5S_2$	*Calcd.* :	C, 29.53;	H, 4.46;	N, 34.45;	S, 31,54%;
(203.29)	*Found* :	C, 29.40;	H, 4.30;	N, 34.40;	S, 31.60%.

The authors are greateful to Dr. Harry B. Wood Jr. of the Cancer Chemotherapy National Service Center, National Institute of Health, Bethesda, Md., for the antitumor screening data. Analyses were performed in the Analytical Department of our Institute by Mrs. Cornelia Ioan.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 143–145 (1971)

THE REACTION BETWEEN HYDROGEN AND NITRIC OXIDE IN THE PRESENCE OF NICKEL-CHROMIUM (III) OXIDE CATALYST

P. SZENTGYÖRGYI

Institute for Atomic Physics,
Cluj, P.O. Box 75

Received February 16, 1970

The combination of hydrogen with nitric oxide on the surface of nickel-chromium (III) oxide catalyst at normal pressure, occurs between 100–300°. The maximum yield is reached between 250–300°. Above this temperature range the back reaction becomes important and causes the diminution of the yield. At 450° the combination of hydrogen with nitric oxide is no more observed. Below 100° the water (which is a product of the reaction) condensed in the catalyst pores, makes impossible the contact solid-gas, consequently prevents the combination of the two gases. Under the described experimental conditions the reaction of hydrogen with nitric oxide is a 1/2 order reaction.

INTRODUCTION

The nickel-chromium (III) oxide catalyst developed for hydrogen isotope exchange reactions, has been proved to be efficient for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons and gaseous oxygen compounds (the catalytic combination of hydrogen with oxygen, carbon oxides etc.[1–3]). In the present paper the results obtained experimenting this catalyst for the reaction of hydrogen with nitric oxide are described. This reaction may be used to remove trace amounts of nitric oxide from hydrogen flow, and to recover nitrogen (as ammonia) in experiments with labelled NO.

EXPERIMENTAL

Experiments have shown that in the temperature range 100–400° and in the presence of nickel-chromium (III) oxide catalyst, the combination of nitric oxide with excess amounts of hydrogen takes place according to the following equation:

$$2NO + 5H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 2H_2O$$

---

[1] J. Müller, V. Pour and A. Regner, *J. Catalysis*, **11**, 326 (1968).

[2] P. Szentgyörgyi, Report, Institute for Atomic Physics, Bucharest, January, 1965,

[3] P. Mărgineanu, O. Piringer and P. Szentgyörgyi, Report Institute of Atomic Physics. Bucharest, March, 1960.

The experimental set-up used to achieve this reaction is illustatred schematically in figure 1.

The nickel-chromium (III) oxide catalyst was placed into an electric furnace and activated with hydrogen at 150—200°. Then the hydrogen + nitric oxide mixture was passed over the catalyst, where reaction occurred and consequently ammonia and water were formed. The reaction products were retained in traps dipped into ice, respectively into dry-ice.

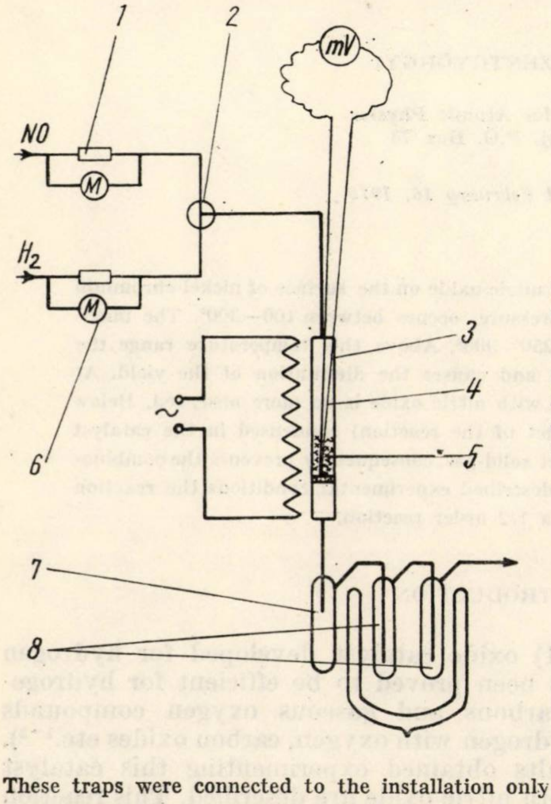


Fig. 1. — Experimental set-up for studying the catalytic combination of hydrogen and nitric oxide.

1, flow meter for nitric oxide; *2*, three-way tap; *3*, catalyst furnace with electric heating; *4*, thermocouple; *5*, catalyst; *6*, flow meter for hydrogen; *7*, trap cooled with ice; *8*, traps cooled with dry-ice

These traps were connected to the installation only after the catalyst activation had been finished. At dry-ice temperature water and ammonia being retained, it was possible to separate them from unreacted nitric oxide. After each experiment, an excess amount of 0.1 N hydrochloric acid solution was added to the content of the cooling traps. The excess hydrochloric acid which remained after reacting with ammonia, was determined titrating it with a 0.1 N sodium hydroxide solution. In this way the yield of the reaction was determined.

The starting of the hydrogenation reaction has been pointed out by a temperature leap, measured with a thermocouple placed just into the catalyst layer. This leap was caused by the exothermic reaction of hydrogen and nitric oxide. The value settled after the leap was taken as the reaction temperature.

In the first set of experiments the variation of the yield of the reaction *versus* temperature was studied (fig. 2). It was established that the reaction started at 100° and a maximum value of the reaction yield was found at 250—300°. Above this temperature the yield of the reaction diminished due to the back reaction (the catalytic decomposition of ammonia in the presence of water vapour). Below 100° the reaction could not be maintained because the water formed in the first moments of the reaction had covered the catalyst surface due to capillary condensation. At the usual working temperature of the nickel-chromium (III) oxide catalyst used for stripping trace amounts of oxygen or carbon monoxide from hydrogen flow (at 150–200°), the catalytic combination of hydrogen and nitric oxide occurs with high yield. For this reason, the catalyst is useful for purification of the hydrogen flow, eliminating simultaneously oxygen, carbon oxides and nitric oxide.

Another set of experiments aimed at the determination of the reaction order (fig. 3).

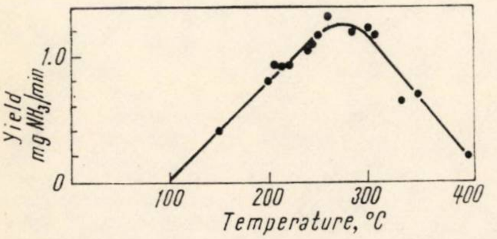


Fig. 2. — Variation of the reaction yield on temperature.

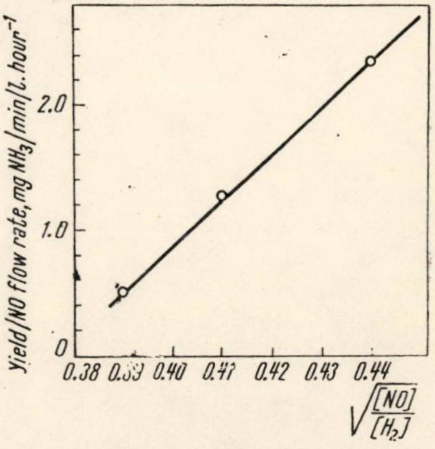


Fig. 3. — Variation of the reaction yield on nitric oxide content of the gas mixture.

Plotting the yield of reaction versus the square root of concentration ratio of nitric oxide and hydrogen, a straight line was obtained, indicating that the reaction of hydrogen and nitric oxide is a 1/2 order reaction, similar to the hydrogen-carbon monoxide reaction.[1]

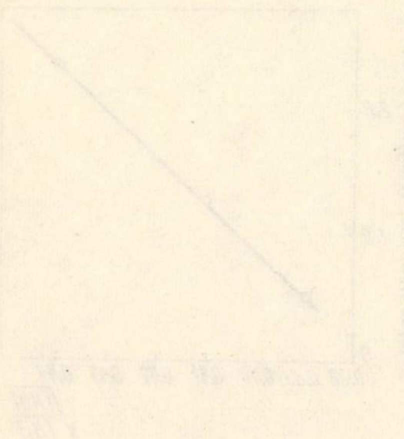
CONCLUSIONS

1. The nickel-chromium (III) oxide catalyst has a high efficiency for the hydrogen-nitric oxide reaction.
2. At usual working temperature, the catalyst has a high efficiency also for the hydrogen-nitric oxide reaction, so that it is possible to use it for hydrogen purification.

Revue Roumaine de Chimie, 6, 143–145 (1971)

due to [illegible] combination. At the usual working temperature of the nickel-chromium(III) [illegible] catalyst used for stripping trace amounts of oxygen or carbon monoxide from hydrogen [illegible] the catalytic combination of hydrogen and nitric oxide occurs with high [illegible]. For this reason, the catalyst is useful for purification of the hydrogen flow, eliminating simultaneously oxygen, carbon oxides and nitric oxide.

Another set of experiments aimed at the determination of the reaction order (fig. 3).



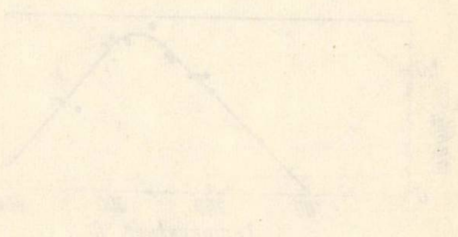


Fig. 2 - Variation of the reaction yield on temperature

Fig. 3 - Variation of the reaction yield on nitric oxide content of the gas mixture

Plotting the [illegible] of reaction versus the square root of concentration ratio of nitric oxide and hydrogen, a straight line was obtained, indicating that the reaction of hydrogen and nitric oxide is a first order reaction, similar to the hydrogen-carbon monoxide reaction.

CONCLUSIONS

1. The nickel aluminum (III) oxide catalyst has a high efficiency for the hydrogen-nitric oxide reaction.

2. At usual working temperatures, the catalyst has a high efficiency also for the hydrogen-nitric oxide reaction, so that it is possible to use it for hydrogen purification.

[illegible]

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Le prix d'un abonnement annuel est de **£ 5.0.0 ; $ 12,— ; FF 60, — ; DM 48, —**. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à «Întreprinderea de Comerț Exterior LIBRI», Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIA Ndërmarja Shtëtetrore E. Tregëtimit Të Librit Tirana ; AUSTRIA Globus Buchvertrieb Salzgries 16 Wien I ; BELGIUM Du Monde Entier 5, Place St. Jean Bruxelles ; Librairie Claeys-Verheughe 8, Volderstraat Gand ; Maison des Langues Vivantes 65, Rue du Midi Bruxelles ; Office International de Librairie 30, Av. Marnix Bruxelles 5 ; Vander Editeur 10, Munstraat Louvain ; BULGARIA Hemus Pl. Slaveikov 11-Sofia; CANADA Canadian Slavic Studies Loyola College Montreal 262 ; Librairie Lidec Inc. 1083 Van Home Montreal; Pannonia Books 2, Spadina Road Toronto 4 Ontario ; CHINA Waiwen Shudian P.O. Box 88 Peking ; COLOMBIA Libreria Karl-Bucholz Av. Jimenez 8—40 Bogota ; CUBA Cubartimpex P.O. Box 6540 La Habana ; CZECHOSLOVAKIA Artia Ve Smerckach 30 Praha I ; DENMARK Munksgaard 6 Norregade Copenhagen K ; N. J. Hasses-Bogimport 8, Loerstraede Copenhagen K.; FINLAND Akateeminen Kirjakauppa Postfach 10128 Helsinki 10 ; FRANCE Agence Littéraire et Artistique Parisienne 7, Rue Debelleyme Paris 3-e ; Eyrolles Editeur 61, Boulevard Saint-Germain Paris 5-e ; Librairie de l'enseignement technique (Stand permanent des livres techniques et scientifiques roumains) 61, Boul. Saint-Germain, Paris 5-e ; Librairie Hachette 25, Rue des Cévennes Paris 5-e ; Librairie Joseph Gibert 26—30, Boul. Saint-Michel Paris 6-e ; Libella 12, Rue Saint-Louis-en-l'Ile Paris 4-e ; Maison du Livre Italien 46, Rue des Ecoles Paris 5-e ; Office International de Documentation et Librairie 48, Rue Gay-Lussac Paris 5-e ; Presses Universitaires de France 17, Rue Soufflot Paris 5-e ; THE GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC Deutscher Buch-Export-und-Import Leninstrasse 16 Leipzig C. 1 ; THE FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY Kubon & Sagner P.O. Box 68 München 34; Reise und Verkehrsverlag Hönigwiesenstrasse, 25 7 Stuttgart-Veihingen ; Zumsteins Landkartenhaus Liebherrstrasse, 5 8 München 22 ; GREAT BRITAIN Bailey Bros & Swinfen Ltd. Warner House 48, Upper Thames Street London E.C. 4 City 6521 ; Blackwell's Foreign Department Broad Street Oxford ; Central Books Ltd. 37, Grays Inn Road London W.C.1 ; Collet's Holdings Ltd. Denington Estate London Road Wellingborough Northans; N& G Goyle Ltd. 119—125 Charring Cross Road London W.C.2 ; Parker & Son 103, Walton Street Oxford ; HOLLAND Antiquariat Junk Walderstraat 10 Lochem ; Boekhandel Pegasus Leidsestraat 25 Amsterdam ; Intertaal Van Baerlesstraat 150 Amsterdam Zuit ; Meulenhoff Beulingstraat 2 Amsterdam C ; Swets & Zeitlinger Keizersgracht 471—487 Amsterdam ; HUNGARY Kultura Fö utca 32 Budapest 1 ; ISRAEL Haiflepac Ltd. 11, Arlosorov St. Haifa ; Lepac Ltd, 15, Rambam St. Tel-Aviv ; Lotus Ltd. Achad Haam St. Tel-Aviv ; ITALY SO, CO, LIB, RI Export-Import Piazza Margana 33 Roma; JAPAN Maruzen Ltd. 6 Tory Michome Nihombashi Tokyo; Nauka Ltd. Imp. Departm. 30—19 Minami Ikebukuro 2, Chome, Toshima-Ku Tokyo ; DEMOCRATIC PEOPLE'S REPUBLIC OF KOREA Chulpanmul; MEXICO Editorial Grijalbo S.A. Aparatado 28568 Mexico. 17.D.F. ; MONGOLIA Mongolgosknigotorg Ulan Bator ; NORWAY Norsk Bokimport Postboks 3267 Oslo ; POLAND Ars Polona Krakowskie Przedmiescie 7 Warszawa ; PORTUGAL Libreria Bucholz Avenida Libertade Lisboa ; SPAIN Libreria Bucholz Paseo de Recoletos Madrid ; Libreria Cientifica General Preciados no. 48 Madrid 13 ; SWEDEN Almqvist Wiksell 26, Gamla Brogatan Stockholm 8; C.E. Fritze Fredgatan 2 Stockholm 16 ; Gumperts AB P. O. Box 346 Göteborg I ; SWITZERLAND Fachbücherei Postfach 1420 3001-Berna ; Herbert-Lang Ecke Munzgraben 2 Berna ; Librairie Payot 1-Rue de Bourg Ch-1002 Lausanne ; Librairie Rousseau 36, Rue Jean-Jacques Rousseau Genève ; Pinkus & Co. Froschaugasse 7 Zürich I ; THE UNITED ARAB REPUBLIC Dar El Tahrir et Publishing 21 Kasr el Nil St. (Dar I Shark Bookshop) Cairo; THE U.S.A. Angelescu Book Service 3645, Barham Street Detroit 24 Michigan ; American Chemical Society 1155, Sixteenth Street NW Washington DC 20036 ; Fam Book Service 69, Fifth Avenue Suite 8 F ; New York 10003, N.Y. Franklin Square-Subscription Agency Teaneck (New Jersey 07666) ; W.S. Heinman 400, East 72nd Street New York, 21, N.Y. ; McGraw-Hill Book Company 330, West 42nd Street New York, N.Y. 10036 ; Moore-Cottrell Subscr. Agency Worth Cohocton, New York 14868 ; Nicoară Travel Service 17432, Woodward Ave. Detroit Michigan 48203 ; Shoenhof's Foreign Books, Inc. 1280, Massachusetts Avenue Cambridge, Massachusetts 02138 ; Henry M. Snyder & Co. Inc. 440 Fourth Avenue New York, N.Y. 10016 ; Twayne Publishers, Inc. 31 Union Square West New York 3, N.Y. ; Zeitein & Ver Brugge Booksellers 815 No. La Cienaga BLVD Los Angeles 69, California ; THE U.S.S.R. Mejdunarodnaia Kniga Moscow C. 200 : THE DEMOCRATIC REPUBLIC OF VIET-NAM Xunhasaba 32, Hai Ba Trung Hanoi ; YUGOSLAVIA Forum V. Misica, 1 Novi Sad ; Jugoslovenska Knjiga Terazije, 27 Beograd ; Libertatea Z. Zrenjanina, 7 Pancevo ; Prosveta Terazije 16 I Beograd.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNEÉ 1971

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA, et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie**, (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ire vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei, IIe vol., 1965 1262 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA şi R. VÂLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

CARMEN SABĂU, **Schimbul ionic, teoria şi aplicaţiile sale în chimia analitică** (L'échange ionique, théorie et applications à la chimie analytique), 1967, 307 p., 12 lei.

I. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 30 lei.

CR. SIMIONESCU, C. UGLEA, **Fracţionarea compuşilor macromoleculari** (Le fractionnement des composés macromoléculaires), 1969, 292 p., 18,50 lei.

1971 MAR 24

I.P.I. — c. 6015 | 43 426 | **Lei 25.—**

F 1103

R

REFERALVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

04

TOME 16
N° 2
Février 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 16, 147–318 (1971), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

I. G. MURGULESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; Pr G. OSTROGOVICH, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, D. I. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements sera adressée à Întreprinderea de comerţ exterior —LIBRI, Boîte postale 134 — 135, Bucarest, Roumanie.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Tome 16, N° 2 Février 1971

Page

V. EM. SAHINI and C. I. GHIRVU, Pariser-Parr treatment of substituted benzenes. III. Disubstituted benzenes 149–162
K. MATIAŠOVSKÝ, B. LILLEBUEN and V. DANĚK, Contribution to the measurement method of the electrical conductivity of molten salts . . . . . 163–173 R
S. STERNBERG and LUCIA BEJAN, Thermodynamic properties of the reciprocal mixture of fused salts AgI + CsCl 175–182
E. I. SEGAL, Cinétique des réactions monomoléculaires superficielles en courant, accompagnées d'une augmentation du nombre de molécules 183–200
N. I. IONESCU, The reactivity of thin copper films . . . . 201–207 R
I. PETRE, Corrections of superior orders to the electronic density matrix . . . 209–211
RODICA VÎLCU, C. MISDOLEA and SANDA SAMSON, Thermodynamics of some binary metallic mixtures in the liquid phase 213–219
L. KÉKEDY, F. MAKKAY and M. RUS, Experimental approach to the characterization of pretreated platinum electrode surfaces. III. Quantitative investigation of the effect of pretreatment on the electrode processes of the V (V)/V(IV) and Fe(III)/Fe(II) systems 221–234
RALUCA RIPAN und A. BOTAR, Heteropolywolframate mit zwei Heteroatomen (U^{4+} und Th^{4+}). I. Synthese des Natriumsalzes, der entsprechenden Säure und Bestimmung ihrer Basizität 235–238
A. BOTAR und RALUCA RIPAN, Heteropolywolframate mit zwei Heteroatomen (U^{4+} und Th^{4+}). II. Photokolorimetrische Untersuchungen über die Bildung des $[UThW_{18}O_{61}]^{6-}$ in Abhängigkeit von pH, Temperatur und Zeit . . . 239–243
ILEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI et C. LITEANU, Sur les vanadates. XIX. Réactions entre V_2O_5 et $CsVO_3$ avec la formation du « bronze » $Cs_{0,33}V_2O_5$ 245–254
CONST. GH. MACAROVICI, VIRGINIA ISCRULESCU et ŞT. KOVACS, Installation pour l'étude des réactions sonochimiques 255–259
CRISTINA MANDRAVEL und MELANIA GUŢUL, Die Oberflächenspannung der Selensäurelösungen 261–264
S. SOLACOLU et ECATERINA RUSU, Masses vitrocéramiques du système $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$ ayant des propriétés magnétiques 265–273
C. LITEANU et ŞT. MIHÁLKA, Dosage fréquentométrique de l'or dans les lessives de cyanuration par spectrométrie de fluorescence de rayons X . . . 275–284

Rev. Roumaine Chim. 16, *2*, 147–318 (1971), Bucarest

Page

FL. POPESCU, Polymères organiques phosphorylés. IV. La phosphorylation du polystyrène en présence des hydrocarbures aromatiques . . . . 285--292 R

ALA NICOLESCU, MARIA GRUIA and GH. GALATZKI, Physico-textural modifications of aluminium hydroxide of bayerite type as a function of the thermic treatment . . . . 293—303

IONEL HAIDUC and HENRY GILMAN, The reaction of tetrachlorothiophene with some organolithium compounds . . . . 305—310 R

C. CRISTESCU, As-triazine derivatives with potential therapeutic action. XII. 5-hydrazine-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H) one and its derivatives 311—318

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2*, 149–162 (1971)

PARISER-PARR TREATMENT OF SUBSTITUTED BENZENES. III*
DISUBSTITUTED BENZENES

V. EM. SAHINI and C. I. GHIRVU **

Institute of Physical Chemistry
str. Dumbrava Roşie 23, Bucharest

Received September 5, 1970

The method of Longuet-Higgins and Murrell has been extended to the disubstituted benzenes, all necessary integrals being calculated by the Pariser-Parr approximation.

INTRODUCTION

The disubstituted benzenes offer interesting problems arising in the interpretation of the differences between physico-chemical properties of the *o*-, *m*- and *p*-isomers. In 1956 Tonaka and Nagakura [1] attempted to explain, on he basis of the simple molecular orbital theory, the differences between electronic spectra of the *o*-, *m*- and *p*-isomers of the disubstituted benzenes with various substituents. They concluded that the *o*- and *m*-disubstituted benzenes must possess two intramolecular charge-tansfer absorption bands in the near ultraviolet while the *para* isomers have only one.

In the present paper the method proposed by Longuet-Higgins and Murrell[2,3] and further developed by Nagakura and his coworkers [4,5] has been extended to the disubstituted benzenes, taking into consideration the interesting case when the substituents were different in their nature. In our calculation scheme we consider as starting excited configurations the locally excited configurations of benzene and intramolecular charge-transfer configurations. The configurations caused by an electron transfer from the highest filled level of benzene to the vacant levels of the electron-withdrawing substituent, from the non-bonding electron orbital of the electron releasing substituent to the lowest vacant orbitals of the benzene ring and from the non-bonding orbital of the electron releasing substituent to the vacant orbital of the electron-withdrawing substituent were considered as starting charge-transfer configurations. For the electron-withdrawing substituent we maintain the supposition of our previous papers.[6-8]

---

* Part I, V. Em. Sahini and C. I. Ghirvu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 851 (1968), Part. II, See ref. 7.

** Permanent address : The "Al. I. Cuza" University, Physical-Chemistry Laboratory, calea 23 August 11, Jassy, Romania.

[1] J. Tonaka and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1274 (1956).

[2] H. C. Longuet-Higgins and J. N. Murrell, *Proc. Phys. Soc.*, A **68**, 601 (1955).

[3] J. N. Murrell, *Proc. Phys. Soc.*, A **68**, 969 (1965).

[4] K. Kimura and S. Nagakura, *Mol. Phys.*, **9**, 117 (1965).

[5] S. Nagakura, M. Kojima and Y. Moruyama, *J. Mol. Spectroscopy*, **13**, 174 (1964).

The diagonal matrix elements corresponding to the locally excited configurations are those of benzene,[9] while those corresponding to the intramolecular charge-transfer configurations are calculated as indicated by Longuet-Higgins and Murrell.[2] The off-diagonal matrix elements are expressed by means of the resonance integral between the substituent and the carbon atom to which the substituent is linked. All necessary integrals were calculated as indicated by Pariser and Parr.[10]

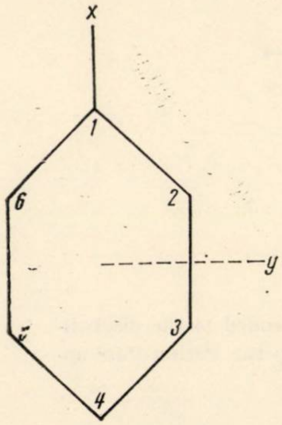


Fig. 1. — Numbering of atoms for disubstituted benzenes.

THEORETICAL CONSIDERATIONS

We consider the disubstituted benzene with the numbering of the atoms as given in figure 1, and we keep fixed the electron-releasing substituent, X, while the electron-withdrawing substituent, Y, may be in the *ortho* (2), *meta* (3) or *para* (4) positions.

The configurations which we shall take into account will be described by the following wave functions :

$$\left.\begin{array}{ll}
\Psi_{G} & \Psi_{x5} \\
\Psi_{B_{2u}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{35} - \Psi_{24}) & \Psi_{x4} \\
\Psi_{B_{1u}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{34} + \Psi_{25}) & \Psi_{2y} \\
\Psi_{E'_{1u}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{35} + \Psi_{24}) & \Psi_{3y} \\
\Psi_{E_{1u}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{34} - \Psi_{25}) & \Psi_{xy}
\end{array}\right\} \qquad (1)$$

---

[6] V. Em. Sahini, C. I. Ghirvu and V. P. Macovei, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 237. (1967).

[7] V. Em. Sahini and C. I. Ghirvu, *Rev. Roumaine Chim.* (in print).

[8] V. Em. Sahini and C. I. Ghirvu, *Rev. Roumaine Chim.* (in print).

[9] R. G. Parr, "The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", W. A. Benjamin, New York, Amsterdam, 1964, p. 63.

[10] R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466, 767 (1953).

where, for example,

$$\Psi_{35} = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_5 \varphi_x \bar{\varphi}_x| + |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_5 \bar{\varphi}_3 \varphi_x \bar{\varphi}_x|] \tag{2}$$

and

$$\left.\begin{aligned}
\Psi_{x5} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_x \bar{\varphi}_5| + |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_5 \bar{\varphi}_x|] \\
\Psi_{x4} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_x \bar{\varphi}_4| + |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_4 \bar{\varphi}_x|] \\
\Psi_{2y} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_y \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_x \bar{\varphi}_x| + |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_y \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_x \bar{\varphi}_x|] \\
\Psi_{3y} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_y \varphi_x \bar{\varphi}_x| + |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_y \bar{\varphi}_3 \varphi_x \bar{\varphi}_x|] \\
\Psi_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_x \bar{\varphi}_y| + |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \varphi_3 \bar{\varphi}_3 \varphi_y \bar{\varphi}_x|]
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$ being the real orbitals of benzene, φ_x the non-bonding orbital of the electron-releasing substituent and φ_y the vacant orbital of the electron-withdrawing substituent.

It is necessary to calculate the matrix elements corresponding to the configurations given by (1). The diagonal matrix elements corresponding to the locally excited configuration $\Psi_{B_{2u}}$, $\Psi_{B_{1u}}$, $\Psi_{E'_{1u}}$, and $\Psi_{E_{1u}}$ are those of benzene [9] and for the charge-transfer configurations they are calculated as indicated by Longuet-Higgins and Murrell [2]:

$$\begin{aligned}
E(\Psi_{x5}) - E(\Psi_G) &= I_X - A_B - \langle \varphi_x \varphi_5 | \hat{g} | \varphi_x \varphi_5 \rangle \\
E(\Psi_{x4}) - E(\Psi_G) &= I_X - A_B - \langle \varphi_x \varphi_4 | \hat{g} | \varphi_x \varphi_4 \rangle \\
E(\Psi_{2y}) - E(\Psi_G) &= I_B - A_y - \langle \varphi_y \varphi_2 | \hat{g} | \varphi_y \varphi_2 \rangle \\
E(\Psi_{3y}) - E(\Psi_G) &= I_B - A_y - \langle \varphi_y \varphi_3 | \hat{g} | \varphi_y \varphi_3 \rangle \\
E(\Psi_{xy}) - E(\Psi_G) &= I_X - A_y - \langle \varphi_x \varphi_y | \hat{g} | \varphi_x \varphi_y \rangle
\end{aligned} \tag{4}$$

where $\hat{g}$ is the operater e^2/r_{ij}, I_B and A_B are the ionization potential and electron affinity of benzene respectively, I_x is the ionization potential used for the electron-releasing substituent, and A_y the electron affinity used for the electron-withdrawing substituent.

For the integrals entering equations (4) we get :

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_x\varphi_5 \,|\, \hat{g} \,|\, \varphi_x\varphi_5 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \langle \Phi_x \Phi_1 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_x \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_x \Phi_2 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_x \Phi_2 \rangle + \\
&\quad + \langle \Phi_x \Phi_3 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_x \Phi_3 \rangle + 2 \langle \Phi_x \Phi_4 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_x \Phi_4 \rangle) \\
\langle \varphi_x\varphi_4 \,|\, \hat{g} \,|\, \varphi_x\varphi_4 \rangle &= \frac{1}{2} (\langle \Phi_x \Phi_2 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_x \Phi_2) + \langle \Phi_x \Phi_3 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_x \Phi_3 \rangle \\
\langle \varphi_y\varphi_2 \,|\, \hat{g} \,|\, \varphi_y\varphi_2 \rangle &= \frac{1}{6} (2 \langle \Phi_y \Phi_1 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_y \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_y \Phi_2 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_y \Phi_2 \rangle + \qquad (5) \\
&\quad + \langle \Phi_y \Phi_3 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_x \Phi_3 + 2 \langle \Phi_y \Phi_4 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_y \Phi_4 \rangle) \\
\langle \varphi_y\varphi_3 \,|\, \hat{g} \,|\, \varphi_y\varphi_3 \rangle &= \frac{1}{2} (\langle \Phi_y \Phi_2 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_y \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_y \Phi_3 \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_y \Phi_3 \rangle) \\
\langle \varphi_x\varphi_y \,|\, \hat{g} \,|\, \varphi_x\varphi_y \rangle &= \langle \Phi_x \Phi_y \,|\, \hat{g} \,|\, \Phi_x \Phi_y \rangle
\end{aligned}$$

where Φ_1, Φ_2, Φ_3, Φ_4, $\Phi_x, \Phi_{,y}$ are the corresponding atomic orbitals, and the integrals over them are calculated as indicated by Pariser and Parr.[10]

Naturally, some of the matrix elements given by equations (5) will be different, as different are the positions of the electron-withdrawing substituent.

For the off-diagonal matrix elements we shall have

A. For the substituent X

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_G \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{x5} \rangle &= -\frac{2}{\sqrt{6}} \beta_{1x} ; & \langle \Psi_{E'_{1u}} \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{x4} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}} \beta_{1x} \\
\langle \Psi_{B_{2u}} \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{x4} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \beta_{1x} ; & \langle \Psi_{E_{1u}} \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{x5} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \beta_{1x} \qquad (6) \\
\langle \Psi_{B_{1u}} \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{x5} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}} \beta_{1x} ; & \langle \Psi_{2y} \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{xy} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \beta_{1x}
\end{aligned}$$

B. For the substituent Y

a) The *ortho* position (2)

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_G \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{2y} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E'_{1u}} \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{2y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \beta_{2y} \\
\langle \Psi_G \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{3y} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E'_{1u}} \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{3y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \beta_{2y} \qquad (7) \\
\langle \Psi_{B_{2u}} \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{2y} \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{2}} \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E_{1u}} \,|\, \hat{H} \,|\, \Psi_{2y} \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{6}} \beta_{2y}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{B_{2u}} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{6}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\, \beta_{2y} \\
\langle \Psi_{B_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{2y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{6}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{x5} | \hat{H} | \Psi_{xy} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}\, \beta_{2y} \\
\langle \Psi_{B_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{x4} | \hat{H} | \Psi_{xy} \rangle &= \frac{1}{2}\, \beta_{2y}
\end{aligned} \tag{7}$$

b) The *meta* position (3)

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{G} | \hat{H} | \Psi_{2y} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E'_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{2y} \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{2}}\, \beta_{2y} \\
\langle \Psi_{G} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E'_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{6}}\, \beta_{2y} \\
\langle \Psi_{B_{2u}} | \hat{H} | \Psi_{2y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{2y} \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{6}}\, \beta_{2y} \\
\langle \Psi_{B_{2u}} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{6}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{2}}\, \beta_{2y} \\
\langle \Psi_{B_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{2y} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{6}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{x5} | \hat{H} | \Psi_{xy} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}}\, \beta_{2y} \\
\langle \Psi_{B_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{2}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{x4} | \hat{H} | \Psi_{xy} \rangle &= -\frac{1}{2}\, \beta_{2y}
\end{aligned} \tag{8}$$

c) The *para* position (4)

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{G} | \hat{H} | \Psi_{2y} \rangle &= -\frac{2}{\sqrt{6}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E'_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}}\, \beta_{2y} \\
\langle \Psi_{B_{2u}} | \hat{H} | \Psi_{3y} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{E_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{2y} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}\, \beta_{2y} \\
\langle \Psi_{B_{1u}} | \hat{H} | \Psi_{2y} \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}}\, \beta_{2y} ; & \langle \Psi_{x5} | \hat{H} | \Psi_{xy} \rangle &= -\frac{2}{\sqrt{12}}\, \beta_{2y}
\end{aligned} \tag{9}$$

In equations (6) – (9) β_{1x} is the resonance integral between the carbon atom located at position 1 and the electron releasing substituent X and β_{2y} is the resonance integral between the carbon atom at positions 2, 3 or 4 and the electron-withdrawing substituent Y.

The configuration interactions of equations (7) — (9) may be visualized as in figure 2.

From figure 2 it is evident that in the case of the *ortho* and *meta* isomers the configuration interaction is more complex than in the case of the *para* isomers. This would be a possible theoretical explanation for the differences which appear between the physico-chemical properties of the *o*-, *m*- and *p*-disubstituted benzenes. Therefore, according to figure 2 it is expected that the spectral properties of the *ortho* and *meta* isomers will be approximately the same and, at the same time, different from that of the *para* isomer. As we shall see below this is the case from the experimental point of view.

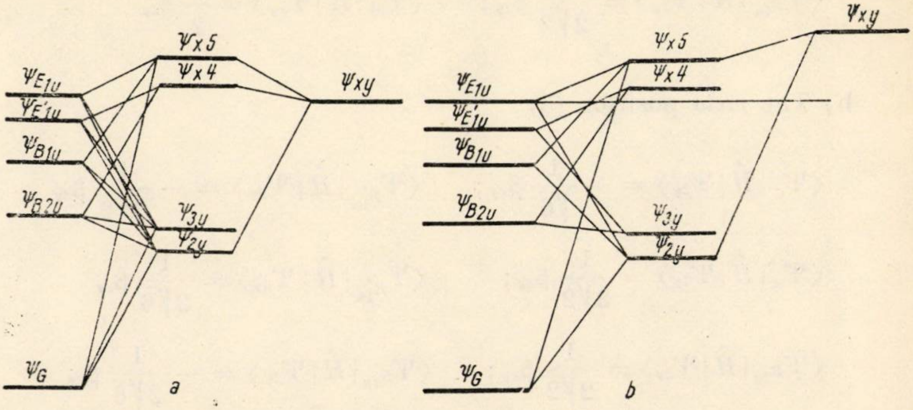


Fig. 2. — Configuration interaction scheme for distributed benzenes : *a*) *ortho* and *meta* isomers ; *b*) *para* isomers.

To solve our problem we apply the variation principle to the starting configurations given by equation (1).

RESULTS AND DISCUSSION

The above considerations have been applied to *p*-toluene-sulphonic acid and to *o*-, *m*- and *p*-chlornitrobenzene. For the sulphonic group we used the same parameters as in the preceding papers [6−8] and for the nitro group the Nagakura, Kojima and Moruyama's parameters were selected, except for the electron affinity, for which we chose the value 0.10 eV. For the methyl group Knowlton and Carper's value of I—A was used, [11] but for the ionization potential to be used in equations (4), we took the ionization potential of the ethane given by Watanabe [12] (11.65 eV). In the case of the chlorine atom the following parameters were considered : $\beta_{c-d} = -1.58$[4] eV, $I_{\mathrm{Cl}} = 15.09$[13] eV, and $A_{\mathrm{Cl}} = 3.82$[13] eV.

---

[11] P. Knowlton and W. R. Carper, *Mol. Phys.*, **11**, 213 (1966).

[12] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **26**, 542 (1957).

[13] H. O. Pritchard and H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, **55**, 745 (1955).

As bond lengths we used the following : $d_{C-S} = 1.90$ Å,[14] $d_{C-N} = 1.486$ Å,[5] $d_{C-C\,(\text{in}\,CH_3)} = 1.51$ Å,[11] $d_{C-Cl} = 1.70$ Å.[4]

For β_{C-CH_3} we retain Streitwieser's value[15] (0.7 β_0). In all cases the molecules were considered planar and the C—C—distance for the two neighbouring carbon atoms in benzene was taken as 1.40 Å.

Making use of the above data the integrals over atomic orbitals were calculated as indicated by Pariser and Parr.[10] They are given in table 1.

The integrals over molecular orbitals were estimated by using the data of table 1 and equations (5) where Parr's zero differential overlap approximation[16] was applied.

The computed energy levels and wave functions are given in tables 2 — 5.

From these tables the transition energies are obtained, which are given in table 6 together with the experimental data.

As comparison data, Forbes' results for the chlor-nitro-benzenes have been used[17]. We obtained the electronic spectrum of the *p*-toluenesulphonic acid in alcoholic solution using a Beckmann DK—2 spectrophotometer.

As concerns the assignment of the bands, some uncertainties occur.

The first absorption band of the *p*-toluenesulphonic acid, between 4.33 and 5.17 eV, will probably be of a mixed character from the ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ benzenoid band and a charge-transfer one. So the first two calculated electronic bands have been assigned to the first experimental one, being close to one another. In our scheme the second experimental band has probably a prevailing B_{1u} character although some charge transfer contribution may be encountered.

For the substituted nitrobenzene with several substituents (F, Cl, Br, I, Me), Yoshida and Takabayashi[18] have reported a system of three electronic absorption bands, namely the *A*, *B* and *C* bands, located around 4.28 eV, 4.96 eV and 5.91 eV respectively. They assigned these bands as follows : the *A* band is coming from the ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ band of benzene, the *B* band is a charge-transfer one, from the benzene ring to the nitro group, and the third band is of ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1VB_{1u}$ character or of intramolecular charge-transfer from the electron- releasing substituent to the benzene ring.

In the case of the *o*- and *m*-chlornitrobenzene Forbes[17] pointed out a system of three electronic absorption bands, while for the *p*-chlornitrobenzene he reported a system of two electronic absorption bands only.

---

[14] "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions". Special Publication no. 11, London, The Chemical Society, Burllington House, 1958.

[15] A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York—London, 1962, p. 131.

[16] R. G. Parr, *J. Chem. Phys*, **20**, 1499 (1952).

[17] W. F. Forbes, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1104 (1960).

[18] Z. Yoshida and F. Takabayashi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 812 (1965), Chem. Abstr., **63**, 12520 e.

Table 1

Values of the integrals over atomic orbitals (eV)

p-Toluenesulphonic acid			*o*-Chlornitrobenzene			*m*-Chlornitrobenzene			*p*-Chlornitrobenzene		
Integral*	Distance (Å)	Value (eV)	Integral	Distance (Å)	Value (eV)	Integral	Distance (Å)	Value (eV)	Integral	Distance (Å)	Value (eV)
$<XX\mid 11>$	1.51	7.18	$<XX\mid 11>$	1.70	6.87	$XX\mid 11>$	1.70	6.87	$<XX\mid 11>$	1.70	6.87
$<XX\mid 22>$	2.52	5.29	$<XX\mid 22>$	2.69	5.13	$<XX\mid 22>$	2.69	5.13	$<XX\mid 22>$	2.69	5.13
$<XX\mid 33>$	3.81	3.66	$<XX\mid 33>$	3.99	3.54	$<XX\mid 33>$	3.99	3.54	$<XX\mid 33>$	3.99	5.39
$<XX\mid 44>$	4.31	3.25	$<XX\mid 44>$	4.50	3.14	$<XX\mid 44>$	4.50	3.14	$<XX\mid 44>$	4.50	3.14
$<YY\mid 44>$	1.90	6.43	$<YY\mid 22>$	1.49	7.52	$<YY\mid 33>$	1.49	7.52	$<YY\mid 44>$	1.49	7.52
$<YY\mid 33>$	2.87	4.83	$<YY\mid 33>$	2.50	5.39	$<YY\mid 44>$	2.50	5.39	$<YY\mid 33>$	2.50	5.39
$<YY\mid 22>$	4.18	3.38	$<YY\mid 44>$	3.78	3.70	$<YY\mid 55>$	3.78	3.70	$<YY\mid 22>$	3.78	3.70
$<YY\mid 11>$	4.70	3.02	$<YY\mid 55>$	4.29	3.29	$<YY\mid 66>$	4.29	3.29	$<YY\mid 11>$	4.29	3.29
$<XX\mid YY>$	6.21	2.30	$<XX\mid YY>$	3.00	4.68	$<XX\mid YY>$	4.84	2.94	$<XX\mid YY>$	5.59	2.56

*We denoted by $<XX\mid 11>$ an integral of the form $\left\langle \Phi_x(1)\,\Phi_1(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Phi_x(1)\,\Phi_1(2) \right\rangle$

Table 2

Energy levels and wave functions of the *p*-toluenesulphonic acid

Energy level (eV)	Wave function									
	Ψ_G	$\Psi_{B_{2u}}$	$\Psi_{B_{1u}}$	$\Psi_{E'_{1u}}$	$\Psi_{E_{1u}}$	Ψ_{x5}	Ψ_{x4}	Ψ_{2y}	Ψ_{3y}	Ψ_{xy}
$E_0 = -\ 0.5196$	0.9558	0.0000	0.0383	0.0000	−0.0341	−0.1656	0.0000	−0.2343	0.0000	0.0372
$E_1 =$ 4.1485	0.0000	0.7639	0.0000	0.1115	0.0000	0.0000	0.1072	0.0000	−0.6265	0.0000
$E_2 =$ 4.3181	0.2489	0.0000	−0.3274	0.0000	0.2201	0.0522	0.0000	0.8646	0.0000	−0.1792
$E_3 =$ 5.1694	0.0000	0.5941	0.0000	−0.3422	0.0000	0.0000	0.2046	0.0000	0.6985	0.0000
$E_4 =$ 5.9480	−0.0035	0.0000	0.8803	0.0000	−0.0129	−0.3171	0.0000	0.3519	0.0000	−0.0237
$E_5 =$ 6.6014	0.0424	0.0000	0.2183	0.0000	0.8628	0.3663	0.0000	−0.1863	0.0000	−0.0475
$E_6 =$ 6.7565	0.0000	0.1979	0.0000	0.8674	0.0000	0.0000	−0.2997	0.0000	0.3444	0.0000
$E_7 =$ 8.0173	0.1221	0.0000	0.2378	0.0000	−0.3892	0.7181	0.0000	0.0047	0.0000	−0.5117
$E_8 =$ 8.6356	0.0000	−0.1558	0.0000	0.3436	0.0000	0.0000	0.9256	0.0000	0.0297	0.0000
$E_9 =$ 9.8647	0.0876	0.0000	0.1106	0.0000	−0.1391	0.4683	0.0000	0.1975	0.0000	0.8381

Table 3

Energy levels and wave functions of the *o*-chlornitrobenzene

Energy level (eV)	Wave function									
	Ψ_G	$\Psi_{B_{2u}}$	$\Psi_{B_{1u}}$	$\Psi_{E'_{1u}}$	$\Psi_{E_{1u}}$	Ψ_{x5}	Ψ_{x4}	Ψ_{2y}	Ψ_{3y}	Ψ_{xy}
$E_0 = -$ 0.9921	0.9149	−0.0011	0.0653	0.0407	−0.0010	−0.1490	−0.0081	0.1835	0.3157	−0.0371
$E_1 =$ 2.9916	0.0310	0.4884	−0.0156	−0.1242	0.2720	0.0694	0.1386	−0.6680	0.3838	0.2308
$E_2 =$ 4.1698	−0.3467	0.0175	0.4038	0.2620	0.1201	0.0485	−0.0941	0.3227	0.7025	−0.1563
$E_3 =$ 5.0573	−0.0296	0.8327	0.0829	0.0520	−0.3267	−0.1448	0.1113	0.3023	−0.1964	−0.1613
$E_4 =$ 5.9116	−0.0123	−0.1534	0.7529	−0.3433	−0.2130	−0.2695	0.2508	−0.0887	−0.1106	0.3010
$E_5 =$ 5.9619	−0.0001	0.0145	−0.1795	0.1192	−0.0645	0.3892	0.4081	0.3769	0.0786	0.6949
$E_6 =$ 6.9833	0.0419	−0.0174	0.1431	0.8124	−0.2035	−0.1885	−0.2184	−0.2961	−0.1450	0.2900
$E_7 =$ 7.2054	0.1290	0.1413	0.3733	0.1457	0.7277	0.2676	−0.0390	0.1391	−0.4248	−0.0182
$E_8 =$ 8.1753	0.1242	0.0690	0.2292	−0.1631	−0.3867	0.6954	−0.5055	−0.1076	−0.0077	0.0164
$E_9 =$ 9.1358	0.0827	−0.1375	0.1189	0.2677	−0.1868	0.3671	0.6521	−0.2368	−0.0294	−0.4864

Table 4

Energy levels and wave functions of *m*-chlornitrobenzene

Energy level (eV)	Wave function									
	Ψ_G	$\Psi_{B_{2u}}$	$\Psi_{B_{1u}}$	$\Psi_{E'_{1u}}$	$\Psi_{E_{1u}}$	Ψ_{x_5}	Ψ_{x_4}	Ψ_{2_y}	Ψ_{3_y}	Ψ_{x_y}
$E_0 = -0.9736$	0.9184	0.0012	−0.0383	0.0396	−0.0358	−0.1409	−0.0037	−0.1733	0.3197	0.0070
$E_1 =$ 3.2070	−0.0031	0.5548	0.0259	−0.1388	−0.1888	−0.0591	0.1387	0.6800	0.3534	−0.1628
$E_2 =$ 4.0156	−0.3028	−0.0490	−0.4483	0.2352	−0.1116	0.2044	−0.0684	−0.3080	0.6942	0.1181
$E_3 =$ 5.2012	−0.0402	−0.7895	0.0587	−0.0778	−0.3159	−0.1156	−0.1323	0.3960	0.2640	−0.0914
$E_4 =$ 6.0062	−0.1400	0.1478	0.6970	0.4502	−0.3002	−0.3009	−0.1499	−0.1981	0.1523	0.0666
$E_5 =$ 6.6750	0.1240	0.0024	0.1057	0.3328	0.4074	0.3793	−0.5347	0.3870	0.0241	0.3415
$E_6 =$ 7.0740	0.0795	0.1359	−0.4852	0.2941	−0.5533	−0.2010	−0.3209	0.1098	−0.4210	0.1198
$E_7 =$ 7.2300	−0.0050	−0.1069	−0.1792	0.6532	0.3414	−0.1904	0.2546	0.1455	−0.0396	−0.5379
$E_8 =$ 8.1860	0.1466	−0.0626	0.1550	0.2461	−0.4047	0.7328	0.4094	0.0235	−0.1367	−0.0479
$E_9 =$ 9.7085	−0.0180	−0.1037	−0.0698	0.1747	0.0901	−0.2709	0.5610	0.1820	0.0023	0.7239

Table 5

Energy levels and wave functions of *p*-chlornitrobenzene

Energy level (eV)	Wave function									
	Ψ_G	$\Psi_{B_{2u}}$	$\Psi_{B_{1u}}$	$\Psi_{E'_{1u}}$	$\Psi_{E_{1u}}$	Ψ_{x5}	Ψ_{x4}	Ψ_{2y}	Ψ_{3y}	Ψ_{xy}
$E_0 = -1.0577$	0.9033	0.0000	0.0681	0.0000	−0.0611	−0.1574	0.0000	−0.3840	0.0000	0.0584
$E_1 = 3.5000$	0.0000	−0.6083	0.0000	−0.2345	0.0000	0.0000	0.0348	0.0000	0.7575	0.0000
$E_2 = 3.9724$	0.3921	0.0000	−0.3918	0.0000	0.2794	0.0441	0.0000	0.7659	0.0000	−0.1614
$E_3 = 5.3479$	0.0000	0.7710	0.0000	−0.3888	0.0000	0.0000	0.1006	0.0000	0.4942	0.0000
$E_4 = 6.0677$	0.0276	0.0000	0.7792	0.0000	0.1212	−0.4620	0.0000	0.3898	0.0000	0.1089
$E_5 = 6.4804$	0.0574	0.0000	0.3573	0.0000	0.6650	0.5623	0.0000	−0.1804	0.0000	−0.2794
$E_6 = 6.8614$	0.0000	0.1841	0.0000	0.7488	0.0000	0.0000	−0.4935	0.0000	0.4024	0.0000
$E_7 = 7.4139$	0.1157	0.0000	0.2949	0.0000	−0.6557	0.3686	0.0000	0.1950	0.0000	−0.5438
$E_8 = 8.2007$	0.0000	0.0399	0.0000	0.4828	0.0000	0.0000	0.8632	0.0000	0.1418	0.0000
$E_9 = 9.9333$	0.1131	0.0000	0.1417	0.0000	−0.1770	0.5547	0.0000	0.2082	0.0000	0.7647

Table 6

Transition energies of some bisubstituted benzenes

Transition	Transition energies (eV)							
	p-Toluenesulphonic acid		*o*-Chlornitrobenzene		*m*-Chlornitrobenzene		*p*-Chlornitrobenzene	
	Theoret.	Exp[a].	Theoret.	Exp.[b]	Theoret.	Exp.[b]	Theoret.	Exp.[b]
	4.67	4.33–5.17	3.98	4.21–4.34	4.18	4.02–4.34	4.56	4.28
$E_0 \rightarrow E_2$	4.84		5.16	5.09	4.99	4.89	5.03	4.55–5.80
$E_0 \rightarrow E_3$	5.69	5.52–6.21	6.05	5.57–5.91	6.17	5.69–5.83	6.40	
$E_0 \rightarrow E_4$	6.47		6.90	—	6.98	—	7.12	—
$E_0 \rightarrow E_5$	7.12	—	6.95	—	7.65	—	7.54	—
$E_0 \rightarrow E_6$	7.28	—	7.97	—	8.05	—	7.92	—
$E_0 \rightarrow E_7$	8.54	—	8.20	—	8.20	—	8.47	—
$E_0 \rightarrow E_8$	9.15	—	9.17	—	9.16	—	9.26	—
$E_0 \rightarrow \mathrm{E}_9$	10.38	—	10.13	—	10.68	—	10.99	—

a. Our rezusts.
b, Reference[17]

On the other hand, Nagakura, Kojima and Moruyama[5] have definitively established that the band around 5.11 eV of nitrobenzene is an intramolecular charge-transfer band, from the benzene ring to the nitro group.

Taking into account the above considerations we may also consider the second electronic absorption band of the *o*- and *m*-chlornitrobenzene as a similar intramolecular charge-transfer band. As can be observed in table 6 the agreement between the experimental and calculated results is rather good for the *o*- and *m*-isomers. As expected, an intramolecular charge-transfer band will be shifted, in going from *ortho* to *meta* isomer, to longer wavelengths. In the case of the *para* isomer, the intramolecular charge-transfer band will be shifted so that it is entirely overlapped with the $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ band of benzene. This is perhaps the reason for which only two bands are found in the case of the *para* isomer.

We may conclude that the differences between physico-chemical properties of the *ortho*-, *meta*- and *para*-disubstituted benzenes are due to the different distribution of the electronic charge in the benzene ring and to the substituents both in the ground and the excited states.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 2, 163–173 (1971)

CONTRIBUTION TO THE MEASUREMENT METHOD OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN SALTS

K. MATIAŠOVSKÝ, B. LILLEBUEN* and V. DANĚK

Institute of Inorganic Chemistry of the Slovak Academy of Sciences,
Bratislava, Czechoslovakia

Received September 11, 1970

The frequency dispersions due to electrode polarization of an all-metal (platinum) conductivity cell and a glass capillary cell have been determined and discussed in terms of capacitive and resistive contributions from the electrode reaction. The platinum cell gave good results in pure fused fluorides, chlorides, carbonates and sufates, whilst only a capillary-type celle could be used in nitrates.

INTRODUCTION

The electrical conductivity of fused salt systems is of considerable interest, both from practical and theeoretical points of view. The presumptions on the structure and the transport theories of high temperature liquids may be tested by means of conductivity data. Furthermore, the current and energy efficiencies e.g. in the electrolysis of aluminium and magnesium from molten electrolytes, are closely related to the electrical conductivity of the electrolyte.[1] It is the purpose of this paper to discuss one particular aspect of the experimental methods used for the measurement of conductivities in fusedsalts, namely the frequency dispersion of the conductivity cells.

The specific electrical conductivity $\varkappa$ of a liquid and its resistance R are related by the expression

$$\varkappa = \frac{C}{R} \tag{1}$$

where C is the cell constant. The measured resistance of most cells will vary with the applied a.c., this variation being due to the polarization of the cell electrodes. Consequently, the use of large electrodes in cells with a high cell constant (capillary cells) will minimize the relative variation. In the highly corrosive fluorides, however, most investigators used all-metal cells with low cell constants and considerable polarization contributions so far. Only Yim and Feinleib [2] have reported the use of a capillary cell made from boron nitride.

---

* Lic. techn. siv. ing. B. Lillebuen from the Institute of Inorganic Chemistry of the Technical University of Norway, Trondheim Norway, is in the period 1970–71 a guest at the Institute of Inorganic Chemistry of the Slovak Academy of Scences, Bratislava, Czechoslovakia.

[1] K. Grjotheim and K. Matiašovský, *Tidskr. Kjemi Metall. Bergv.*, **26**, 226 (1966).

All the different types of cells show the same general response to the flow of a.c. When the amplitude of the applied sinusoidal potential is less than the potential required for an electrochemical reaction, the plot in figure 1 is approximately valid. The frequency-independent metal/salt interfacial capacitance (the double layer capacitance) is charged and discharged according to the potential variations. At sufficiently high potentials for the occurrence of the reaction, the charge-transfer across the interface may be represented as an impedance Z_r in parallel with the double layer capacitance C_s. [3] Figure 2 is thus an approximate

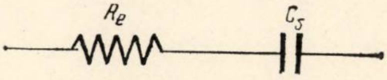


Fig. 1. — The simplest representation of a conductivity cell.
C_s — the double layer capacitance, R_e — the ohmic resistance of the electrolyte.

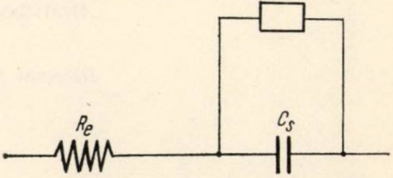


Fig. 2. — Representation of a conductivity cell when the applied potential exceeds the potential for reaction.
Z_r — impedance due to the electrode reaction, C_s — double layer capacitance, R_e — ohmic resistance of the electrolyte.

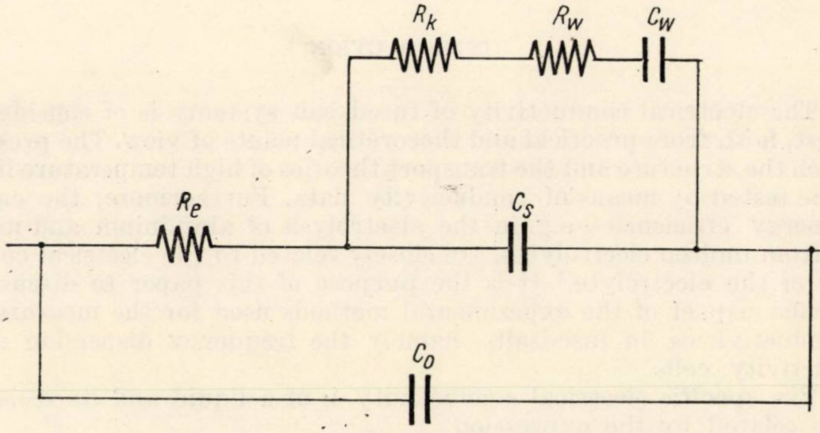


Fig. 3. — The complete representation of a conductivity cell.
C_0 — "stray" capacitance, R_W — Warburg resistance, C_W — Warburg capacitance, R_k — resistive component due to the finite rate of the electrode reaction.

---

[2] E. W. YIM and M. FEINLEIB, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 622, 626 (1957).

[3] G. D. ROBBINS and J. BRAUNSTEIN in "Molten Salts : Characterization and Analysis", Ed. : E. MAMANTOV, Dekker, New York 1969, p. 445—477.

representation of the conductivity cell during that part of each cycle in which the potential exceeds the potential for reaction.

The most complete representation of the cell is likely to be given by figure 3. The impedance Z_r is split up into two parts :
a) R_k which is a resistive term arising of the finite rate of the electrode rection. It has been shown[4] that

$$R_k = \frac{RT}{n^2 F^2 A\ C_{\mathrm{ox}}^{1-\alpha}\ C_{\mathrm{red}}^{\alpha}} \left(\frac{1}{k}\right) \tag{2}$$

where k is standard molar rate constant of the electrode reaction, c_{ox} and c_{red} concentrations of the oxidized and reduced species of the electrode reaction, $\mathrm{ox} + \mathrm{ne} \rightleftharpoons \mathrm{red}$, A is the effective electrode area, and α is the energy transfer coefficient.
b) The Warburg impedance, the resistive and capacitive parts of which are defined by [4] :

$$R_w = \frac{RT(C_{\mathrm{ox}} + C_{\mathrm{red}})}{n^2 F^2 A C_{\mathrm{ox}}\, C_{\mathrm{red}}} \left(\frac{1}{2D\omega}\right)^{1/2} \tag{3}$$

and

$$C_w = \frac{n^2 F^2 A C_{\mathrm{ox}} C_{\mathrm{red}}}{RT\,(C_{\mathrm{ox}} + C_{\mathrm{red}})} \left(\frac{2D}{\omega}\right)^{1/2} \tag{4}$$

where D is the diffusion coefficient for ox and red (assumed to be the same for both), and ω is the angular frequency ot the applied alternating voltage.

At last, the possibility of "stray" capacitances (C_0), for instance between leads, must be mentioned.

PLATINUM CONDUCTIVITY CELL

EXPERIMENTAL

The cell was made of two bright platinum discs, diameter 5 mm, the interpolar distance being 12 mm. The temperature was measured by means of a standard Pt/Pt10Rh thermocouple placed between the electrodes. The electrodes placed in a Pt crucible were always immersed exactly 7 mm into the melt, Matiašovský et al. [5] have previously reported measurements performed with this cell in several molten fluoride systems. The a.c. was supplied by a TESLA generator (model BM 344, TESLA,

---

[4] J. E. B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 11 (1947).
[5] K. Matiašovský, M. Malinovský and V. Daněk, *Electrochim. Acta*, **15**, 25 (1970).

ČSSR), with a frequency range from 20 Hz to 1.4 MHz. Resistance and capacitance values were measured by means of a transformer bridge with a low impedance adaptor (model B 601 and model Z 601 respectively, from WAYNE KERR CO. LTD., England). This bridge could be used in the frequency range 20 kHz – 5 MHz. Up to 50 kHz a selective nano-voltmeter (model 208, UNIPAN, Poland), was utilized to detect bridge balance. At higher frequencies an unselective, but very sensitive voltmeter (model TR–1202. EMG–1319, Hungary), was used. Because of the lack of frequency-selectivity of this instrument, the resistance determinations at the highest frequencies have somewhat higher uncertainties than low- frequency values.

The resistance and capacitance of the leads were determined by shortening the cell at varying frequencies and temperatures. The cell constant was found by calibration using molten cryolite (handpicked Greenland natural cryolite with melting point 1004° and fluorine content 54.72 %):

$$C = \varkappa_{CR} \cdot R_{CR} \tag{5}$$

Cryolite was selected as the standard salt for two reasons: The conductivity values of fused cryolite are very well established and the results from capillary cell measurements [3] are in excellent agreement with results obtained by several authors [6,7] using all-metal cells with a low cell constant. Furthermore, resistance readings in cryolite are frequency-independent already above 20 kHz.[5] The obtained C-values ranged in the interval 0.55 – 0.65 cm^{-1}. Apart from cryolite, analytical grade chemicals were used.

RESULTS AND DISCUSSION

In figures 4 – 7 the resistance values for some pure fused salts have been plotted *vs.* the inverse square root of the angular frequency. In table 1 the specific conductivity values obtained at 20, 50 and 100 kHz are compared with the well established values from capillary cell measurements. The agreement becomes fairly good above 100 kHz for all the salts, except the nitrates, whilst large discrepancies arise at lower frequencies.

It is reasonable to assume that, except at extremely high frequencies C_0 is negligible under the selected experimental conditions.[8] The rate constant k in eqn. (2) will be very high at elevated temperatures, and therefore R_k is assumed to be negligible. An analysis, [8,9] based on these approximations, gives the series resistance component (the bridge arrangement allowed the series component of the unknown to be measured) of the cell impedance as:

$$R_s = R_e + \frac{a}{\omega^{1/2}\,(a^2 + 2a\,C_s^{1/2} + 2C_s^2)} \tag{6}$$

---

[6] J. Bajcsy, M. Malinovský and K. Matiašovský, *Electrochim. Acta,* **7**, 543 (1962).

[7] J. D. Edwards, C. S. Taylor, A. A. Russel and L. F. Maranville, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 527 (1952).

[8] G. J. Hills and S. Djordjevic, *Electrochim. Acta,* **13**, 1721 (1968).

[9] P. Fellner, Ph. D. Thesis, Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, ČSSR, (1970).

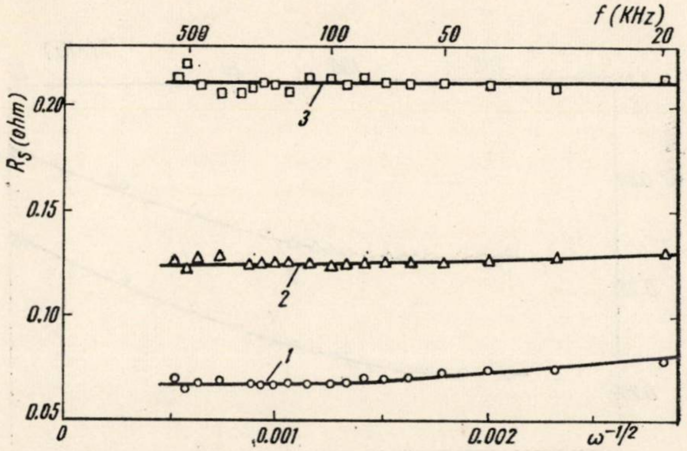


Fig. 4. — Plot of the measured resistance R_s vs. $\omega^{-\frac{1}{2}}$ for molten fluorides.

1, LiF at 920°; 2, NaF at 1070°; 3, Na_3AlF_6 at 1080°.

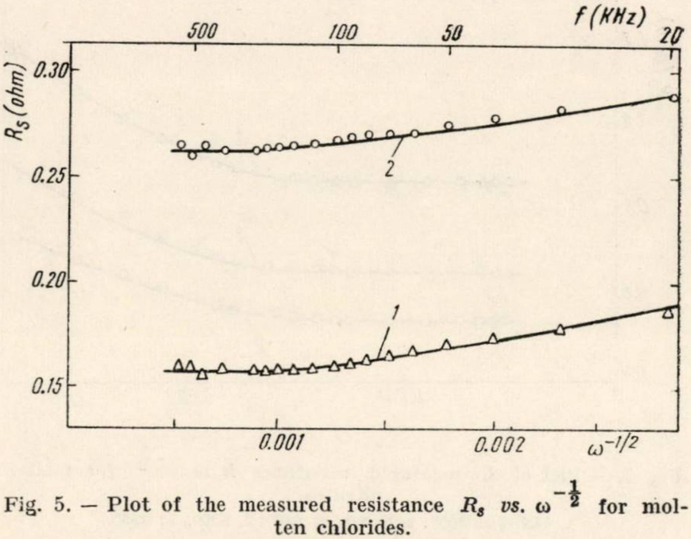


Fig. 5. — Plot of the measured resistance R_s vs. $\omega^{-\frac{1}{2}}$ for molten chlorides.

1, — NaCl at 925° ; 2, — KCl at 860°.

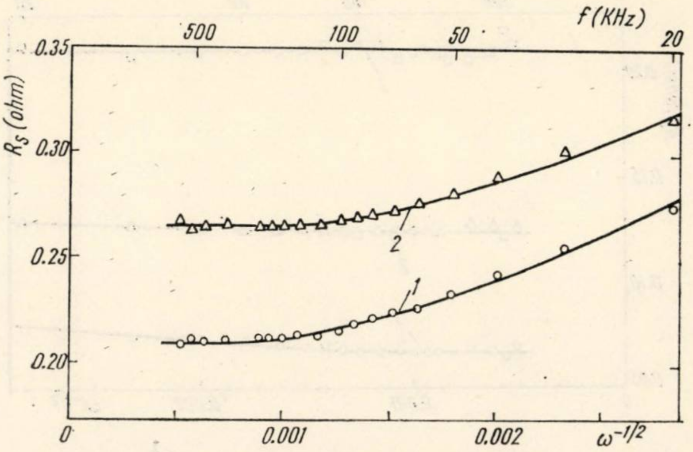


Fig. 6. — Plot of the measured resistance R_s *vs.* $\omega^{-\frac{1}{2}}$ for molten Na_2CO_3 and Na_2SO_4.

1, Na_2CO_3 at 930°; 2, Na_2SO_4 at 920°.

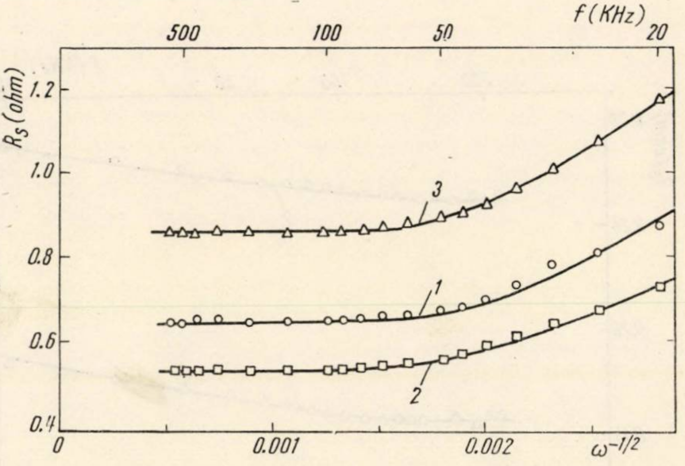


Fig. 7. — Plot of the measured resistance R_s *vs.* $\omega^{-\frac{1}{2}}$ for molten nitrates.

1, $LiNO_3$ at 300°; 2, $NaNO_3$ at 380°; 3, KNO_3 at 385°.

Table 1

Measured specific electrical conductivity values in ohm^{-1} cm^{-1} at 20, 50 and 100 kHz of various fused salts as compared with literature data

Salt	Temp. °C	$\varkappa$ 20 kHz	$\varkappa$ 50 kHz	$\varkappa$ 100 kHz	$\varkappa$ according to[11]
LiF	920	8.00	8.63	9.26	8.90
NaF	1070	4.89	4.99	5.08	5.13
Na_3AlF_6	1080	3.00	3.00	3.00	3.00
NaCl	925	3.40	3.70	3.94	3.95
KCl	860	2.19	2.30	2.37	2.38
Na_2SO_4	920	1.99	2.24	2.36	2.37
Na_2CO_3	930	2.29	2.69	2.97	3.13
$LiNO_3$	300	0.72	0.94	0.97	1.04
$NaNO_3$	380	0.81	1.13	1.20	1.28
KNO_3	385	0.54	0.71	0.73	0.78

where R_e is the ohmic resistance of the electrolyte, and a the Warburg coefficient

$$a = \mathrm{A}\frac{n^2 F^2 C_{\mathrm{ox}} C_{\mathrm{red}}}{RT\,(C_{\mathrm{ox}} + C_{\mathrm{red}})}\,(2D)^{1/2} \qquad (7)$$

From eqn. (6) it is evident that unless the double layer capacitance C_s is zero, R_s will not be a linear function of $\omega^{-1/2}$ except at low frequencies. Many authors have assumed such a linearity in the whole frequency range, and obtained R_e-values from a linear extrapolation of R_s to $\omega^{-1/2} = 0$ (i.e. to infinite frequency). Since most of the curves in figures 4 – 7 are distinctly nonlinear, in full agreement with eqn. (6), this extrapolation procedure leads to incorrect resistance values. This is surely one of the reasons for the conflicting conductivity data reported in the literature especially for molten fluorides. Thus, for molten NaF at 1020°, values of the specific electrical conductivity ranging from 3.32 to 5.60 ohm^{-1} cm^{-1} have been measured.[5]

Figs 4–7 obviously show that the above "limiting" frequency R_s becomes frequency-independent. It remains to be proved, however, that this constant R_s-value is equal to the true R_e-value, because the frequency-independent resistance R_k has been neglected in the derivation of eqn. (6). This will be discussed further in the chapter on glass capillary cells.

The precision of the capacitance readings was not high enough to allow a separation of the frequency- independent double layer capacitance C_s from the Warburg capacitance C_w, which decreases with increasing frequency (eqn. (4)). If such a separation could be achieved, some information about the electrode reaction could be possibly obtained since in eqn. (7), c_{ox} and c_{red} would be the only unknown parameters.

With a cell similar to that used in this work, Winterhager and Werner [10] obtained constant R_s -values in chlorides and fluorides already between 20 and 50 kHz. The distinctly lower "limiting" frequencies originate probably in the use of larger platinized electrodes, i.e. electrodes with much larger effective surface area. This results in greater double layer capacitances and greater a-values, so that $R_s = R_e$ at lower frequencies, according to eqn. (6).

---

[10] H. WINTERHAGER and L. WERNER, "Präzisions-Messverfahren zur Bestimmung des elektrischen Leitvermögens geschmolzener Salze", Westdeutscher Verlag, Köln, 1956.

GLASS CAPILLARY CELL

EXPERIMENTAL

Figure 8 shows the cell made from Pyrex glass, and supplied with two electrode couples (*A* and *B*) from Pt30Ir wire, diameter 0.5 mm.

Figure 9 shows the whole experimental assembly. The TESLA generator S (model BM 344, TESLA ČSSR), supplied the alternating current and voltage which were applied to the *B* electrodes. The voltage drop across the large 200 kohm resistance was kept constant by means of the tube-voltmeter TV 1 (model TR–1202 EMG–1319, Hungary), thus providing a constant current flow through the cell. The voltage drop across the cell was measured by means of the selective nano-voltmeter TV 2 (model 208, UNIPAM, Poland), and voltage readings were made both by means of the electrode couple *A* and the couple *B* in order to

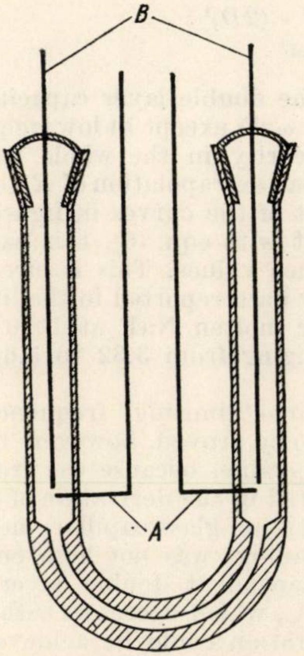


Fig. 8. — Glass capillary cell.
← *A* – electrodes without current supply, *B* – electrodes with current supply.

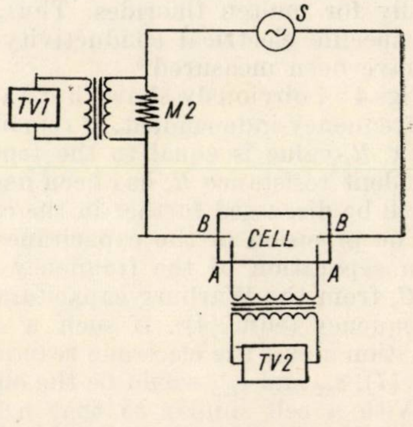


Fig. 9. — Circuit diagram for capillary cell measurements.
A – electrodes without current supply, *B* – electrodes with current supply, *S* – generator, *TV* 1 – tube-voltmeter, *TV* 2 – nano-voltmeter, *M*2 – resistance.

separate the polarization effects at the current-supplying B electrodes. The very high inner resistance of the nano-voltmeter ($>$ 10 Mohm) makes the polarization of the A electrodes entirely negligible. Accordingly, the voltage values measured by means of the A electrodes did not vary with the frequency. Since the cell current was kept constant, these voltage values are directly proportional to the ohmic resistance of the electrolyte, and can be used for the determination of specific conductivity values, after the cell constant has been found. The cell constant C was determined using pure $NaNO_3$, for which the specific conductivity values given by Janz [11] were accepted, according to the equation

$$C = \varkappa_{NaNO_3} \cdot \Delta U_{NaNO_3} \tag{8}$$

where ΔU is the voltage drop between the A electrodes. Then, the measured specific electrical conductivity $\varkappa_x$ is given by the expression :

$$\varkappa_x = \frac{C}{\Delta U_x} \tag{9}$$

The observed C - values ranged from $0.998 - 1.005 \times 10^{-3}$ A/cm. The temperature was measured close to the capillary walls by means of a standard Pt/Pt10Rh thermocouple. All reagents were of analytical grade.

RESULTS AND DISCUSSION

In table 2 the specific conductivity values of fused nitrates, as obtained with the capillary cell and with the platinum cell, have been compared with literature data.[11] The values obtained with the Pt cell are evidently too low. The reason for this may be found from figure 10. When the voltage drop across the capillary cell is measured by means of the current-supplying electrode couple B, the resulting resistance values

Table 2

Specific electrical conductivity values in ohm^{-1}. cm fused of^{-1} nitrates, as measured with a platinum cell and a glass capillary cell and compared with literature data

Salt	Temp. °C	$\varkappa$ Pt cell	$\varkappa$ Cap cell	$\varkappa$ according to [11]
$LiNO_3$	300	0.97	1.04	1.04
$NaNO_3$	380	1.20	1.28	1.28
KNO_3	385	0.73	0.80	0.78

---

[11] G. J. Janz, F. W. Dampier, R. G. Lakshminarayanan, P. K. Lorenz and R. P. T. Tompkins, "Molten Salts *1* : Electrical Conductance, Density and Viscosity Data", vol. 1, National Standard Reference Data System, 15, Washington 1968.

are frequency-dependent :

$$Rs\,(\omega) = R_e + \Delta R\,(\omega) \tag{10}$$

where R_e is the true ohmic resistance of the electrolyte, and ΔR is the polarization resistance.

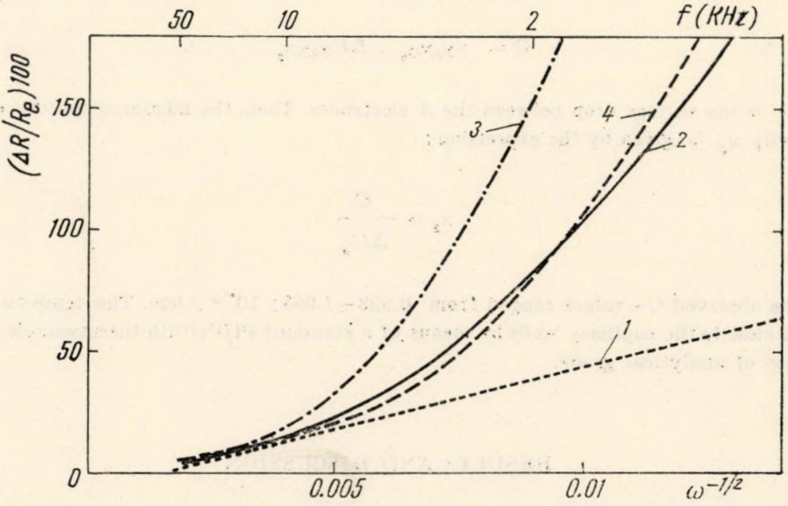


Fig. 10. — Plot of the quantity $(\Delta R/R_e)$ 100 vs. $\omega^{-\frac{1}{2}}$, for molten nitrates and for molten KCl.

1, KCl at 815° ; 2, $LiNO_3$ at 300° ; $NaNO_3$ at 380° ; 4, KNO_3 at 385°.

By measuring the voltage drop across the cell by means of the electrode couple A, the resulting resistance values are frequency-independent :

$$R_s = R_e \tag{11}$$

In figure 10 the quantity $\left(\dfrac{\Delta R}{R_e}\right)$. 100 has been plotted *vs.* $\omega^{-1/2}$. The distinctly different polarization behaviour of the nitrates as compared with KCl should be noted. (The measurements in KCl have been performed with a similar silica cell). This difference is probably due to the neglection of R_k (eqn. (2)) in the derivation of the eqn. (6). Whilst this may be a reasonable assumption above 800°, it is not necessarily the case below 400°. The rate constant k in eqn. (2) will most probably increase rather rapidly with increasing temperature, thus making R_k negligible in KCl and the other high-melting salts. The presence of a significant contribution from R_k in the low-melting nitrates explains the low conductivity values measured in these salts with the platinum cell.

CONCLUSIONS

The use of a platinum cell has proved successful in molten fluorides, chlorides, sulfates and carbonates. Except for fluorides, rather high measuring frequencies (> 100 kHz) are required to eliminate polarization effects. With the exception of LiF the resistance measurements in molten fluorides are nearly frequency-independent of 20 kHz.

In molten nitrates the polarization of the electrodes is greater than in the high-melting salts. Furthermore, the polarization effects in nitrates cannot be eliminated by increasing the frequency. Therefore a glass capillary cell was constructed with two separate electrode couples. This allowed a separation of the true ohmic resistance of the electrolyte from the polarization resistance. This cell produced conductivity results in good agreement with well established literature data.

The electrode polarization in nitrates as well as in the higher melting salts can partially be interpreted in terms of resistive and capacitive contributions arising from the electrode reaction.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2*, 175–181 (1971)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE RECIPROCAL MIXTURE OF FUSED SALTS AgI + CsCl

S. STERNBERG and LUCIA BEJAN

Institute of Physical Chemistry, Bucharest, str. Galaţi 31

Received July 31, 1970

E. m.f. measurements are reported for the formation cell Ag (s) $\|$AgI (l, x_1) + + CsCl $(l, x_2) \| I_2$ (g, 1 atm.) graphite and the thermodynamic properties of AgI in the AgI + CsCl system were calculated. The excess thermodynamic functions of AgI calculated from e.m.f. measurements are compared with those evaluated from the enthalpy of the ionic exchange reaction taking into account the deviations from the random distribution.

1. INTRODUCTION

In recent papers[1,2] the thermodynamic study of the reciprocal systems of fused salts AgI + KCl, AgI + RbCl and AgI + KBr was presented.

In this paper the thermodynamic study of the reciprocal system AgI + CsCl based upon e.m.f. measurements of the formation cells

$$\text{Ag}\,(s) \,\|\, \text{AgI}\,(l, x_1) + \text{CsCl}\,(l, x_2) \,\|\, I_2\,(\text{g, 1 atm})\ \text{graphite}$$

is presented.

The cell and the iodine reversible electrode preparation procedure were described in other papers.[3,4] The e.m.f. was measured using a "Solartron" type L. M. 1440.2 digital voltmeter.

The reproducibility of the e.m.f. measurements was within 1—1.5 mV. Chemically pure salts were used. Both AgI and CsCl were previously fused and purified by bubbling with gaseous halogenated acids.

---

[1] S. Sternberg and L. Bejan, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 303 (1969).

[2] S. Sternberg and L. Bejan, *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 341 (1970).

[3] S. Sternberg, I. Adorian and I. Galasiu, *J. Chim. phys.*, **62**, 63 (1965).

[4] S. Sternberg, I. Adorian and I. Galasiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 581 (1966).

2. RESULTS AND DISCUSSION

The e.m.f. values at different temperatures for different molar fractions of the AgI + CsCl mixture are listed in table 1. This table also gives the values of the partial molar thermodynamic functions of silver iodide in the mixture.

The difference $(\mu_1 - \mu_1^0)$ between the chemical potentials μ_1 of AgI in the liquid mixture containing the mole fraction x_1 of AgI and μ_1^0 of pure AgI, was calculated from e.m.f. measurements.

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \Delta\mu = -\mathcal{F}\ [E(x_1) - E^0(1)] \tag{1}$$

where $E^0(1)$ and $E(x_1)$ are the electromotive forces of the formation cell with pure silver iodide and with the mixture respectively.

The partial molar entropy was calculated from the thermal coefficients

$$S_1 - S_1^0 = \Delta\bar{S}_1 = -\mathrm{d}(\mu_1 - \mu_1^0)/\mathrm{d}T = \mathcal{F}\left[\frac{\mathrm{d}E(x_1)}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}E^0(1)}{\mathrm{d}T}\right] \tag{2}$$

The excess thermodynamic functions were estimated using the following relations :

$$\mu_1^E = (\mu_1 - \mu_1^0) - (\mu_{id} - \mu_1^0) = \mu_1 - \mu_1^0 - RT\ln x_1 \tag{3}$$

$$S_1^E = (S_1 - S_1^0) - (S_{id} - S_1^0) = S_1 - S_1^0 + R\ln x_1 \tag{4}$$

$$H_1^E = \mu_1^E + TS_1^E \tag{5}$$

Table 1 contains both the values of the excess thermodynamic functions calculated by using the relations (3) — (5) from e.m.f. measurements and the values of the excess functions estimated from the theory of Flood, Førland and Grjotheim.[5]

According to Temkin[6] the partial molar entropy of silver iodide from the AgI + MeX mixture is given by the equation :

$$S_1 - S_1^0 = -R\ln\{x(\mathrm{Ag}^+)\,x(\mathrm{I}^-)\}$$

namely

$$S_1 - S_1^0 = -2R\ln x_1$$

For the excess entropy one obtains :

$$S_1^E = -R\ln x_1 \tag{6}$$

---

[5] H. Flood, T. Førland and K. Grjotheim, *Z. anorg. Chem.*, **276**, 289 (1954).

[6] M. Temkin, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **20**, 411 (1945).

Table 1

Experimental e.m.f. values E expressed as smoothed functions of temperature T, and derived thermodynamic functions at 973 K for AgI + CsCl mixtures containing mole fraction x_1 of AgI

x_1	$\frac{E}{V}$	$\frac{\mu_1 - \mu_1^\circ}{\text{cal. mol}^{-1}}$	$\frac{S_1 - S_1^\circ}{\text{cal K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\mu_1^E}{\text{cal mol}^{-1}}$		$\frac{S_1^E}{\text{cal K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}}$		$\frac{H_1^E}{\text{cal mol}^{-1}}$	
				Exptl.	Calc.	Exptl.	Calc.	Exptl.	Calc.
1	$0.5238 - 0.272 \times 10^{-3}\,(T - 973)$	—	—	—	—	—	—	—	—
0.9	$0.5398 - 0.264 \times 10^{-3}\,(T - 973)$	− 369	0.184	−166	−182	−0.025	+0.213	−190	25
0.8	$0.5557 - 0.246 \times 10^{-3}\,(T - 973)$	− 736	0.600	−305	−310	+0.157	+0.450	−152	128
0.7	$0.5704 - 0.208 \times 10^{-3}\,(T - 973)$	−1075	1.476	−385	−424	+0.767	+0.713	+361	270
0.6	$0.5888 - 0.185 \times 10^{-3}\,(T - 973)$	−1499	2.006	−511	−519	+0.991	+1.004	+453	458
0.5	$0.6095 - 0.166 \times 10^{-3}\,(T - 973)$	−1976	2.445	−635	−607	+1.067	+1.342	+403	699
0.4	$0.6290 - 0.149 \times 10^{-3}\,(T - 973)$	−2426	2.906	−654	−705	+1.085	+1.756	+402	1004
0.3	$0.6549 - 0.109 \times 10^{-3}\,(T - 973)$	−3023	3.759	−630	−843	+1.366	+2.302	+630	1397

For the heat of mixing the following relation is obtained using the theory of Flood, Førland and Grjotheim :

$$H_1^E = x_2^2 \, \Delta H + x_2^2 \{(x_2 - x_1)(b_X + b_{Me}) + 2x_1 (b_{Ag} + b_I)\} \tag{7}$$

where ΔH denotes the heat of the exchange reaction :

$$\mathrm{AgI} + \mathrm{MeX} = \mathrm{AgX} + \mathrm{MeI}$$

The b parameters are the interaction potentials in the relations of the $H_1^E = bx_2^2$ type which can be written for each of the four possible binary mixtures formed in the reciprocal system. The subscript denotes the common ion of the binary mixture. The values of the interaction parameters are given in table 2.

The theory of Flood, Førland and Grjotheim contains also a correction for the deviations from random distribution. In these circumstances the excess thermodynamic functions become :

$$S_1^E = - R \ln x_1 - 1/2 \, x_2^2 (2x_1 - 3x_1^2) \, (\Delta H')^2 / ZRT^2 \tag{8}$$

$$H_1^E = H_1^E \, (\text{eqn. } 7) - x_2^2 (2x_1 - 3x_1^2) \, (\Delta H')^2 / ZRT \tag{9}$$

$$\mu_1^E = H_1^E \, (\text{eqn. } 9) - TS_1^E \, (\text{eqn. } 8) \tag{10}$$

This theory was applied by Førland and co-workers [7] to the AgBr + NaCl system by selecting for $\Delta H'$ a value in good agreement with the experimental values of the entropy. We have applied the theory of Flood, Førland and Grjotheim both in the case of the systems previously studied[1,2] and in the case of the AgI + CsCl mixture, but with some modifications of the calculation technique [2] namely, taking for $\Delta H'$ the value which results from equation

$$\Delta H' = \Delta H + \frac{\Sigma b_i}{2} \tag{11}$$

where ΔH was selected to give a good agreement with the experimental values of the excess functions. The b parameters were taken from table 2.

Table 2

Interaction parameters

Salt pair	Binary mixture	Ion i	b_i/cal. mol^{-1}
AgI + CsCl	AgI + AgCl	Ag^+	+380[4]
	CsI + CsCl	Cs^+	+130[8]
	AgCl + CsCl	Cl^-	−5200 [9]
	AgI + CsI	I^-	−5812[10]

---

[7] T. Førland and T. Østvold in "Selected Topics in High-Temperature Chemistry", Universitetsforlaget, Oslo, 1966, p. 15.

[8] S. Sternberg and C. Herdlicka, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 13 (1968).

[9] O. J. Kleppa and L. Hersch, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1309, 3752 (1965).

[10] S. Sternberg and I. Adorian, *Electrochim. Acta*, **13**, 1647 (1968).

To verify the theory we have compared the value of ΔH obtained from experimental data with that estimated from thermochemical data. The heat of ionic exchange reaction in the system AgI + MeX was calculated using Kubashewsky's[11] thermochemical data listed in table 3 by taking into account the variation of the enthalpy of reaction with temperature, too. Since we did not find experimental data for C_p^1 in the case of AgI, we have approximated the difference $\Delta C_p = C_p^1 - C_p^s$ with an average value by analogy with other silver halides. For the system AgI + + CsCl one obtained $\Delta H = +7670$ cal. mole^{-1}.

Table 3

Values of the enthalpy of formation ΔH_f^0, transition temperature T_{tr}, enthalpy of transition ΔH_{tr}, melting temperature T_m, enthalpy of fusion ΔH_m, and of the coefficients a, b, and c, of the formula C_p/cal K^{-1} mol^{-1} = $a + b(T/K) + c(T/K)^{-2}$

Substance	$-\Delta H_{f\,(298\,K)}$	T_{tr}	ΔH_{tr}	T_m	ΔH_m	c_p (1) cal K^{-1}mol^{-1}		c_p (s) cal K^{-1} mol^{-1}		
	kcal mol^{-1}	°K	kcal mol^{-1}	°K	kcal mol^{-1}	a	$10^{-3}b$	a	10^3b	$10^{-5}c$
AgI	14.9	420	1.47	831	2.25	14.5	—	5.32 (α)	24.10	—
								13.5 (β)	—	—
AgCl	30.3	—	—	728	3.1	16	—	14.88	1	−2.7
CsCl	103.5	723	1.2[12]	918	4.9	13.86	4.28	12.78 (α)	1.23	−0.46
								0.805(β)	17.64	−0.89
CsI	80.5	—	—	894	5.7	− 4.29	20.5	7.06	10.36	1.93

The heats of reaction of the other systems previously studied are also listed in table 4. One observes that a good agreement exists between the value of ΔH estimated from experimental data and the value of the same function computed from thermochemical data.

Table 1 gives both the excess functions estimated from experimental data and the theoretical values calculated from relations (8) – (10) by applying the theory of Flood, Førland and Grjotheim with $\Delta H'$ resulting from relation (11).

A satisfactory agreement between the experimental and the calculated values is found. It may also be seen that the calculated excess entropies are greater than the experimental ones for mole fractions lower

---

[11] O. Kubashewski, E. Ll. Evans and C. Alcock, in "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, London, 1967, p. 303.

[12] I. G. Murgulescu and S. Sternberg, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **219**, 114 (1962).

Table 4

Enthalpies of reaction

Salt pair	ΔH/cal. mol^{-1} from thermochemical data	ΔH/cal. mol^{-1} from our experimental results	$\Sigma b_i/2$ cal.mol^{-1}	$\Delta H'$ cal. mol^{-1}
AgI + KCl	+ 9179	+ 8600	− 1911	+ 6689
AgI + RbCl	+ 7936	+ 8600	− 3603	+ 4997
AgI + KBr	+ 5025	+ 5400	− 1510	+ 3890
AgI + CsCl	+ 7670	+ 8500	− 5250	+ 3250
AgBr + NaCl	+ 5533	+ 5300	+ 1138	+ 6438

than 0.6 m. The excess entropy includes terms in addition to those arising from the Temkin effect and deviations from the random distribution.

$$S_1^E = S_1^E(\text{Temkin}) + S_1^E(\text{order}) + S_1^E(\text{volume}) + S_1^E(\text{ionic reaction}) \quad (12)$$

The last two terms from the right-hand side of relation (12) could not be evaluated by us and this explains the above mentioned disagreement.

Both in the case of AgI + RbCl, AgI + KBr systems and in the AgI + CsCl mixture studied in the present paper by applying the unmodified theory of Flood, Førland and Grjotheim, one obtains for μ_1^E and H_1^E much more negative values than the experimental ones.

Figure 1 shows the experimental excess chemical potentials of the four reciprocal sustems studied by us as well as the values of the same functions, corresponding to the reciprocal system AgBr + NaCl studied by Førland and co-workers. The "positive" character of the excess chemical potential increases for these five systems in the order :

$$\text{AgI} + \text{CsCl} < \text{AgI} + \text{KBr} < \text{AgI} + \text{RbCl} < \text{AgBr} + \text{NaCl} < \text{AgI} + \text{KCl}$$

that is, in the same way as the enthalpies $\Delta H'$.

On the other hand the sequence of the respective enthalpies of reaction ΔH is different, namely

$$\text{AgI} + \text{KBr} < \text{AgBr} + \text{NaCl} < \text{AgI} + \text{CsCl} < \text{AgI} + \text{RbCl} < \text{AgI} + \text{KCl}$$

In this case the AgI + CsCl system is placed among the other four systems.

For instance, the excess chemical potential of the AgI + CsCl system is more negative than that corresponding to the AgBr + NaCl systhem, although the heat of reaction of the former is considerably higher than that of the latter.

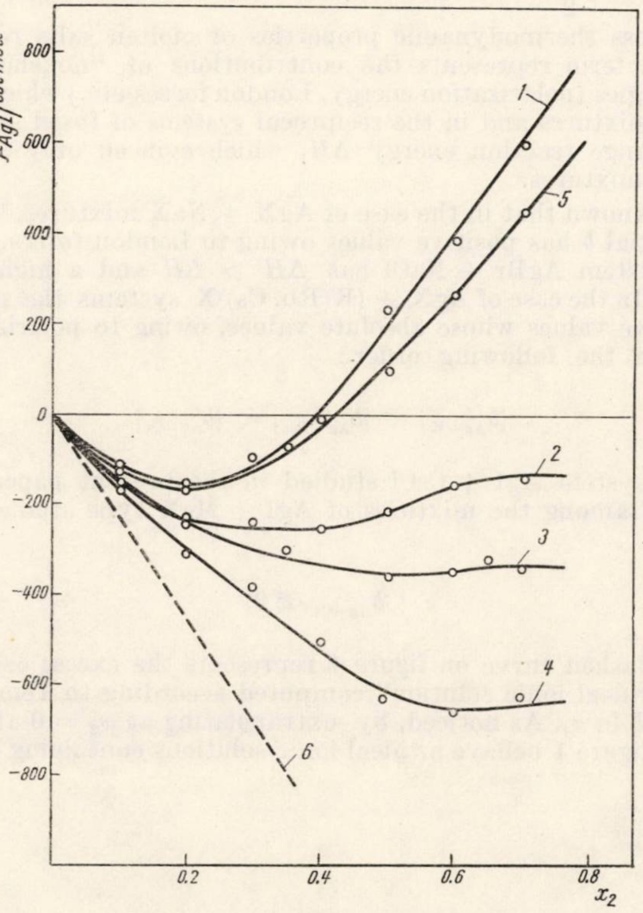


Fig. 1. —Experimental excess chemical potential μ_1^E forAgI plotted against the mole fraction x_2 of the other salts in the pair for mixtures of *1*, (AgI + KCl); *2*, (AgI + RbCl); *3* (AgI + KBr); *4*, (AgI + CsCl); *5*, (AgBr + NaCl). Curve 6 is that of an ideal solution containing four different ions.

This behaviour may be explained as follows: the excess chemical potential can be qualitatively expressed by the simplified relation:

$$\mu_1^E = RT \ln x_1 + x_2^2 \, \Delta H' \qquad (13)$$

where $\Delta H'$ has the significance given by equation (11) and the deviations from the random distribution were neglected. The first term of the right-hand side of relation (13) is always negative while the second ($x_2^2 \; \Delta H' = H_1^E$) is positive for all the systems studied by us, a fact which could explain the shape of the curves plotted in figure 1. At the same time $\Delta H'$ depends upon two terms according to relation (11). Our experimental results show that the term $\frac{\Sigma b_i}{2}$ must necessarily be considered in a correct estimation of the excess thermodynamic properties of molten salts reciprocal mixtures. This term represents the contributions of "nonchemical" interaction energies (polarization energy, London forces etc.) which appear both in binary mixtures and in the reciprocal systems of fused salts unlike the ionic exchange reaction energy ΔH, which evinced only in the case of reciprocal mixtures.

It is known that in the case of AgX + NaX mixtures, [10] the interaction potential b has positive values owing to London forces. For this reason the system AgBr + NaCl has $\Delta H' > \Delta H$ and a higher "positive" character. In the case of AgX + (K(Rb, Cs))X systems the potential b_{AgMe} has negative values whose absolute values, owing to polarization energy, increase in the following order:

$$|b_{\mathrm{Ag-K}}| < |b_{\mathrm{Ag-Rb}}| < |b_{\mathrm{Ag-Cs}}|$$

The system AgI + CsCl studied in the present paper is the most "negative" among the mixtures of AgI + MeX type studied by us, just because

$$b_{\mathrm{Ag-Cs}} \ll 0,$$

The dashed curve on figure 1 represents the excess chemical potential of an "ideal ionic solution" computed according to Temkin's relation $\mu_1^E = + RT \ln x_1$. As noticed, by extrapolating at $x_2 = 0$ all the systems plotted in figure 1 behave as ideal ionic solutions containing four different ions.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2* 183–200 (1971)

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS MONOMOLÉCULAIRES SUPERFICIELLES EN COURANT, ACCOMPAGNÉES D'UNE AUGMENTATION DU NOMBRE DE MOLÉCULES

E. I. SEGAL

Chaire de Théorie cinétique de la matière et cinétique chimique
Université de Bucarest, 13, Bd. Republicii

Reçu le 25 septembre 1970

On présente un calcul cinétique formel des réactions monomoléculaires superficielles, conduites en courant, pour le cas de l'augmentation du nombre de molécules. Comme base de calcul, on a considéré le modèle de Panchenkov en tenant compte de la fraction de surface libre.

La cinétique formelle des réactions qui ont lieu sur la surface des catalyseurs en couche adsorbée peut être décrite dans les termes de l'adsorption langmuirienne. Considérons, par exemple, une réaction superficielle de forme générale

$$\nu_1A_1 + \nu_2A_2 + \dots + \nu_iA_i + \dots \rightarrow \nu'_1A'_1 + \nu'_2A'_2 + \dots + \nu'_iA'_i + \dots \qquad \text{(I)}$$

où ν_1, $\nu_2, \dots \nu_i, \dots$ représentent les coefficients stœchiométriques des réactants A_1, $A_2, \dots A_i, \dots$, tandis que ν'_1, $\nu'_2, \dots$ $\nu'_i, \dots$, représentent les coefficients stœchiométriques des produits de réaction A'_1, A'_2, $\dots A'_i, \dots$. Pour exprimer quantitativement la vitesse de réaction v, on utilise d'habitude l'expression [1] :

$$v = k\theta_{A_1}^{\nu_1}\,\theta_{A_2}^{\nu_2}\dots\,\theta_{A_i}^{\nu_i}\dots \qquad (1)$$

où k représente la constante cinétique de la réaction et θ_{A_i} le degré de recouvrement de la surface par le réactant A_i. L'équation cinétique (1) sera valable seulement si on respecte la condition [2]

$$\Delta\nu \leqq 0 \qquad (2)$$

---

[1] K. J. Laidler, «Chemical Kinetics», Mc. Graw-Hill, Londres, 1965, p. 271–286

[2] S. L. Kiperman, «Vvedenye v kinetiku gheteroghennykh kataliticheskykh reactsii», Izdatelstvo, Naouka, Moscou 1964, p. 134–138.

où $\Delta\nu$ est exprimé par *

$$\Delta\nu = \Sigma\nu'_i - \Sigma\nu_i \tag{3}$$

Pour les cas où $\Delta\nu > 0$, l'expression de la vitesse de réaction devient

$$v = k\theta_{A_1}^{\nu_1}\,\theta_{A_2}^{\nu_2}\ldots\,\theta_{A_i}^{\nu_i}\ldots\,\theta_0^{\Delta\nu} \tag{4}$$

et diffère de la précédente par l'apparition dans le IIe membre d'un facteur supplémentaire qui représente la fraction de surface libre θ_0 élevée à la puissance $\Delta\nu$.

En supposant que sur la surface on trouve simultanément des réactants et des produits de réaction, les grandeurs θ_{A_i} et θ_0 peuvent être calculées, selon Langmuir, avec les relations

$$\theta_{A_i} = \frac{b_{A_i}P_{A_i}}{1 + \Sigma b_{A_i}\,P_{A_i} + \Sigma b_{A'_i}\,P_{A'_i}} \tag{5}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \Sigma b_{A_i}\,P_{A_i} + \Sigma b_{A'_i}\,P_{A'_i}} \tag{6}$$

où $b_{A'_i}$, $b_{A'_i}$, P_{A_i} et $P_{A'_i}$ représentent les coefficients d'adsorption et les pressions partielles des réactants et, respectivement, des produits de réaction.

En se basant sur l'hypothèse de l'adsorption langmuirienne, Panchenkov [3] a développé la cinétique formelle des réactions superficielles conduites en courant. Cependant, les équations différentielles de la vitesse de réaction qu'il a utilisées ne tiennent pas compte de la fraction de surface libre, même pour les réactions du Ier ordre. Etant donné que la majorité de ces réactions sont accompagnées d'une augmentation du nombre de molécules, nous considérons nécessaire de reprendre le calcul à partir de l'équation (4), pour obtenir finalement des formules plus exactes et en même temps correctes en principe **.

Considérons donc une réaction superficielle du premier ordre :

$$A \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \tag{II}$$

Pour une réaction déroulée en courant, l'expression de la vitesse de réaction est donnée par

$$v = n_{0A}\frac{dx}{dl} \tag{7}$$

---

* Plus exactement, pour les réactions superficielles, $\Delta\nu$ représente en réalité la différence entre le nombre de centres superficiels occupés par les produits de réaction, et respectivement par les réactants.

** Si on néglige le facteur $\theta_0^{\Delta\nu}$ dans l'équation cinétique, celui-ci intervient sous forme de facteur dans l'expression de la constante d'équilibre de la réaction superficielle [2]. Autrement dit, le catalyseur, par sa surface libre, peut influencer la constante d'équilibre de la réaction qu'il accélère. L'absurdité de ce résultat est évidente.

[3] G. M. Panchenkov, « Gheteroghennyi kataliz v khimicheskoi promyshlennosti», Goskhimizdat, Moscou, 1955, p. 291 ;

G. M. Panchenkov et V. P. Lebedev, « Khimicheskaya kinetica i kataliz », Izdatelstvo Moscovskogo Universiteta, 1961, p. 361—369.

où n_{0A} représente le nombre de moles de substance A qui pénètre pendant l'unité de temps dans la première partie de la zone de réaction, et x la quantité de substance A convertie à une distance l de la première partie de la zone de réaction, exprimée en fractions de la quantité initiale.

D'autre part, en particularisant la relation (4), on obtient

$$v = k\theta_A\ \theta_0^\beta \tag{8}$$

où l'exposant β pour la réaction monomoléculaire (II) est évidemment égal à $\Sigma\nu_i - 1$.

En particularisant les relations (5) et (6), on obtient les formules suivantes pour le calcul du degré de recouvrement de la surface par le réactant (corps A) et de la fraction de surface libre

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + \Sigma b_{A_i} P_{A_i}} \tag{9}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_A P_A + \Sigma b_{A_i} P_{A_i}} \tag{10}$$

Nous aborderons plus loin la cinétique formelle des réactions superficielles du premier ordre pour deux cas importants : —le cas des réactions superficielles dont la vitesse n'est pas amoindrie par l'adsorption des produits de réaction pour lesquels $\Sigma b_{A_i} P_{A_i} < 1$ et conformément aux relations (9) et (10)

$$\theta_A = \frac{b_A\ P_A}{1 + b_A P_A} \tag{11}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_A P_A} \tag{12}$$

— le cas des réactions superficielles dont la vitesse est amoindrie par l'adsorption des produits de réactions et pour lesquelles, faute de conditions supplémentaires, les grandeurs θ_A et θ_0 sont déterminées par les relations (9) et (10).

A. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS SUPERFICIELLES NON INHIBÉES PAR L'ADSORPTION DES PRODUITS DE RÉACTION

1. *Adsorption faible du gaz réactant.* Quantitativement, la condition A.1 est exprimée par l'inégalité $b_A\ P_A < 1$. Dans ces conditions, en particularisant les relations (11) et (12) on obtient

$$\theta_A = b_A\ P_A \tag{13}$$

$$\theta_0 = 1 \tag{14}$$

Dans ces conditions, l'expression (8) de la vitesse de réaction se réduit à

$$v = kb_A P_A \tag{15}$$

Cetté équation ne comprend aucun terme correspondant à la fraction de surface libre ainsi que, en effectuant l'intégration pour les réactions en courant, le résultat obtenu est identique à celui déduit par Panchenkov [3], c'est-à-dire

$$k = \frac{n_{0A}}{b_A Pl}\,[\,-\,(1+\beta)\ln(1-x) - \beta\, x] \tag{16}$$

où P représente la pression totale des gaz qui se trouvent en contact avec la surface du catalyseur, les autres grandeurs ayant une signification connue.

2. *Adsorption mesurable du gaz réactant.* Dans ces conditions, la vitesse de réaction peut être calculée avec la relation (8), les grandeurs θ_A et θ_0 et étant exprimées par les formules (11) et respectivement (12) :

$$v = k\,\frac{b_A P_A}{(1+b_A P_A)^{\beta+1}} \tag{17}$$

La pression partielle du réactant P_A peut être exprimée comme suit, en fonction de la pression totale P

$$P_A = \frac{1-x}{1+\beta x}\,P \tag{18}$$

En introduisant les relations (7) et (18) dans l'équation (17), celle-ci devient

$$n_{0A}\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = kb_A P\,\frac{(1-x)\,(1+\beta x)^{\beta}}{[1+b_A P+(\beta-b_A P)x]^{\beta+1}} \tag{19}$$

En intégrant cette équation différentielle (Annexe I), on obtient la formule suivante pour le calcul de la constante cinétique

$$\begin{aligned} k = \frac{n_{0A}}{b_A Pl}\Big\{&(\beta+1)\ln\frac{1}{1-x} + \frac{(b_A P)^{\beta+1}(\beta+1)^{\beta}}{\beta^{\beta+1}}\,[(1+\beta x)^{1-\beta}-1] + \\ &+ \frac{(b_A P)^{\beta}(\beta+1)^{\beta}}{\beta^{\beta+1}}\,\frac{[(\beta-b_A P)(\beta+1)+b_A P]}{\beta+1}\cdot\frac{1}{2-\beta}\,[(1+\beta x)^{2-\beta}-1] + \\ &+ \dots + \Big[-1+\frac{(\beta-b_A P)^{\beta-1}\,b_A P}{\beta^{\beta}} + \\ &\frac{[(\beta-b_A P)^{\beta-2}\,b_A P]\,[(\beta-b_A P)(\beta+1)+b_A P]}{\beta^{\beta}} + \dots\Big](\beta-b_A P)\,x\Big\} \end{aligned} \tag{20}$$

En négligeant la fraction de surface libre on obtient une formule de calcul de la constante cinétique de forme [3]

$$k = \frac{n_{0A}}{b_A P l}\left[-(\beta+1)\ln(1-x) - (\beta - b_A P)x\right] \tag{21}$$

qui peut être déduite de la formule (20) si on néglige certains termes de la somme avec laquelle on multiplie le facteur $\frac{n_{0A}}{b_A P l}$.

En intégrant, pour $\beta = 1$, l'équation cinétique différentielle résultée après la particularisation de l'équation (19) (Annexe I), on obtient la formule suivante pour la constante cinétique

$$k = \frac{n_{0A}}{b_A P l}\left\{[1 + (b_A P)^2]\ln\frac{1+x}{1-x} - [1-(b_A p)^2]\ln(1-x^2) - [1-(b_A P)^2]x\right\} \tag{22}$$

3. *Adsorption forte du gaz réactant.* Cette condition est exprimée quantitativement par l'inégalité $b_A P_A > 1$; en tenant compte des relations (11) et (12), on obtient

$$\theta_A = 1 \tag{23}$$

et

$$\theta_0 = \frac{1}{b_A P_A} \tag{24}$$

En introduisant ces relations dans l'équation (8), on déduit

$$v = k\left(\frac{1}{b_A P_A}\right)^{\beta} \tag{25}$$

Si on utilise la formule (7) et si on introduit l'expression (18) de la pression partielle, on obtiendra pour la vitesse de réaction l'équation différentielle suivante

$$n_{0A}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = \frac{k}{(b_A P)^{\beta}}\left(\frac{1+\beta x}{1-x}\right)^{\beta} \tag{26}$$

qui, intégrée, nous conduit à la formule de calcul de la constante cinétique de la forme

$$k = \frac{n_{0A}(b_A P)^{\beta}}{l}\,\frac{1}{\beta^{\beta+1}}\,\frac{\sum\limits_{\nu=0}^{\beta} C_{\beta}^{\nu}(\beta+1)^{\beta-\nu}(-1)^{\nu+1}}{(\beta-\nu-1)}\left[\frac{1}{(1+\beta x)^{\beta-\nu-1}} - 1\right] \tag{27}$$

où C_β^ν représente le symbole usuel pour des combinaisons de β objets, ν à ν. La formule est valable pour $\beta - \nu \geqslant 2$ (Annexe II).

La formule obtenue par Panchenkov pour le calcul de la constante cinétique par l'intégration de l'équation différentielle obtenue en particularisant la relation (1) est la suivante [3]

$$k = \frac{n_{0A}}{l} x \tag{28}$$

Pour $\beta = 1$ et $\beta = 2$, on obtient les expressions suivantes des constantes cinétiques (Annexe II)

$$k = \frac{n_{0A}\, b_A P}{l} \left[2 \ln (1 + x) - x\right] \tag{29}$$

respectivement

$$k = \frac{1}{4}\, n_{0A}\, \frac{(b_A P)^2}{l} \left\{x - \frac{3}{2}\left[\frac{3}{1 + 2x} + 2 \ln (1 + 2x)\right]\bigg]\right\} \tag{30}$$

B. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS SUPERFICIELLES MONOMOLÉCULAIRES INHIBÉES PAR L'ADSORPTION DES PRODUITS DE RÉACTION

1. *Adsorption faible du gaz réactant et adsorption mesurable des produits de réaction.* La condition B.1 est équivalente avec l'inégalité $b_A P_A < 1$. Dans ces conditions on peut simplifier les formules (9) et (10) qui deviennent

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + \Sigma b_{A_i} P_{A_i}} \tag{31}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \Sigma\, b_{A_i} P_{A_i}} \tag{32}$$

En introduisant ces formules particulières du degré de recouvrement de la surface par le réactant et de la fraction de surface libre, dans la relation (8), on obtient

$$v = k \frac{b_A P_A}{(1 + \Sigma b_{A_i} P_{A_i})^{\beta + 1}} \tag{33}$$

A l'aide de la relation (7) et de la relation évidente

$$P_{A_i} = \frac{\nu_i x}{1 + \beta x} P, \tag{34}$$

introduisant la pression totale exprimée par l'équation (18), on obtient l'équation cinétique différentielle

$$n_{0A}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} - kb_{A}P\frac{(1-x)(1+\beta x)^{\beta}}{\{1+x\,[\beta+\Sigma(b_{A_i}\nu_{A_i})\,P]\}^{\beta+1}} \tag{35}$$

qui, intégrée, permet d'obtenir la formule suivante pour la constante cinétique (Annexe I)

$$\begin{aligned} k = \frac{n_{0A}}{b_{A}Pl}\Bigg\{ & \frac{[1+\beta+\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P]^{\beta+1}}{(\beta+1)^{\beta}}\ln\frac{1}{1-x} + \\ & + \frac{[-\Sigma\,(b_{A_i}\nu_i)\,P]^{\beta+1}}{\beta^{\beta+1}(1-\beta^{2})}[(1+\beta x)^{1-\beta}-1] + \\ & + \frac{[-\Sigma(b_{A_i}\nu_i)\,P}{\beta^{\beta}}\cdot\frac{[\beta+\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P](\beta+1)^{2}-\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P}{(\beta+1)^{2}}\cdot \qquad (36) \\ & \cdot\frac{1}{\beta(2-\beta)}[(1+\beta x)^{2-\beta}-1] + \dots + \Bigg[-\frac{[1+\beta+\Sigma\,(b_{A_i}\nu_i)P]^{\beta}}{(\beta+1)^{\beta}} + \\ & + \frac{[\beta+\Sigma(b_{A_i}\nu_i)\,P]^{\beta-1}\,[-\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P]}{\beta^{\beta}(\beta+1)} + [\beta+\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P]^{\beta-2}\frac{[-\Sigma(b_{A_i}\nu_i)\,P}{\beta^{\beta}}\cdot \\ & \cdot\frac{[\beta-\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P](\beta+1)^{2}-\Sigma\,(b_{A_i}\nu_i)P}{(\beta+1)^{2}} + \dots\Bigg][\beta+\Sigma(b_{A_i}\nu_i)\,P]\,x\Bigg\} \end{aligned}$$

L'intégration de l'équation différentielle obtenue en négligeant la fraction de surface libre conduit à la formule

$$k = \frac{n_{0A}}{b_{A}Pl}\{-[1+\beta+\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P]\ln(1-x)-[\beta+\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P]x\} \tag{37}$$

Pour $\beta = 1$, on obtient la formule suivante (Annexe I)

$$\begin{aligned} k = \frac{n_{0A}}{b_{A}Pl}\Bigg\{ & \frac{2+2\,\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P+[\,\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P]^{2}}{2}\ln\frac{1+x}{1-x} - \qquad (38) \\ & - [1+\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P]\ln(1-x^{2}) - [1+2\,\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P+[\Sigma(b_{A_i}\nu_i)P]^{2}]\,x\Bigg\} \end{aligned}$$

2. *Adsorption faible du gaz réactant et adsorption forte des produits de réaction.* Cette condition est exprimée quantitativement par les inégalités $b_A P_A < 1$ et $\Sigma b_{A_i} P_{A_i} > 1$. On peut déterminer le degré de recouvrement de la surface par le réactant et la fraction de surface libre en particularisant les relations (9) et (10)

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{\Sigma b_{A_i} P_{A_i}} \tag{39}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{\Sigma b_{A_i} P_{A_i}} \tag{40}$$

En introduisant ces relations dans l'expression (8) on obtient

$$v = k \frac{b_A P_A}{[\Sigma (b_{A_i} P_{A_i})]^{\beta+1}} \tag{41}$$

Introduisant ensuite la pression totale et tenant compte de l'expression (7), on obtient l'équation cinétique différentielle

$$n_{0A} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = k \frac{b_A}{P} \frac{(1 - x)(1 + \beta x)^{\beta}}{[\Sigma (b_{A_i} \nu_i)]^{\beta+1}} \tag{42}$$

Par intégration (Annexe I), on déduit la formule de calcul de la constante cinétique

$$k = \frac{[\Sigma (b_{A_i} \nu_i)]^{\beta+1} n_{0A} P^{\beta}}{b_A l} \left\{ \frac{1}{(\beta+1)^{\beta}} \ln \frac{1}{1-x} + \frac{(-1)^{\beta+1}}{\beta^{\beta+1}(1-\beta^2)} [(1+\beta x)^{1-\beta} - 1] + \right.$$
$$+ \frac{(-1)^{\beta}[(\beta+1)^2 - 1]}{\beta^{\beta}(\beta+1)^2} \cdot \frac{1}{\beta(2-\beta)} [(1 + \beta x)^{2-\beta} - 1] + \ldots +$$
$$\left. + \left[- \frac{1}{(\beta+1)^{\beta}} - \frac{1}{\beta^{\beta}(\beta+1)} - \frac{[(\beta+1)^2 - 1]}{\beta^{\beta}(\beta+1)^2} + \ldots \right] x \right\} \tag{43}$$

Partant de l'équation (1), Panchenkov a obtenu pour la constante cinétique la formule suivante

$$k = n_{0A} \frac{\Sigma (b_{A_i} \nu_i)}{b_A l} [- \ln (1 - x) - x] \tag{44}$$

La validité de l'équation cinétique intégrale (44) a été vérifiée par Panchenkov et ses collaborateurs [4,5] sous la forme

$$n_{0A}\, x = - n_{0A} \ln (1 - x) - k \frac{b_A l}{\Sigma (b_{A_i} \nu_i)} \tag{44'}$$

---

[4] G. M. Panchenkov et E. P. Kuznetsov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **87**, 65 (1952).

[5] K. V. Topchieva, S. Batalova et G. M. Panchenkov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **78**, 501 (1951).

En effet, pour le craking catalytique du gas-oil, la décomposition de la décaline et d'autres hydrocarbures sur des catalyseurs d'alumino-silice, les valeurs $n_{0A}\,x$ sont représentées graphiquement en fonction de $n_{0A} \ln (1 - x)$ sous forme de ligne droite.

En négligeant dans la relation (43) les termes de l'accolade sauf le premier et le dernier (la parenthèse droite dont on retient seulement le premier terme), on obtient une équation similaire à (44')

$$n_{0A}\,x = -\,n_{0A} \ln (1 - x) - k\,\frac{(\beta + 1)^{\beta}\, b_A l}{[\,\Sigma(b_{A_i}\,\nu_i)]^{\beta+1}\, P^{\beta}} \tag{43'}$$

qui est vérifiée expérimentalement. Evidemment, avec l'ordonnée en origine de la droite (43'), on peut déterminer la valeur de la constante cinétique k. On doit remarquer le fait que cette valeur peut avoir un ordre de grandeur différent de celui obtenu pour la constante calculée avec la formule (44').

Les données expérimentales citées confirment la validité de la formule (43) et de sa transformée linéaire (43'). Contrairement à l'équation (44'), l'équation (43') prévoit l'existence d'une relation entre la constante cinétique k et la pression totale P.

Par la mise en évidence de cette relation, on peut éventuellement vérifier une fois de plus la validité de l'équation (43').

Pour $\beta = 1$ (Annexe I) on obtient en calculant

$$k = \frac{n_{0A} P}{b_A l}\,[\,\Sigma(b_{A_i}\,\nu_i)]^2 \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1 + x}{1 - x} - x\right) \tag{45}$$

3. *Adsorption forte du gaz réactant et des produits de réaction.* Cette condition est réalisée si $b_A P_A > 1$ et $\Sigma\, b_{A_i} P_{A_i} > 1$. Les relations (9) et (10) se simplifient en conséquence et on obtient

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{b_A P_A + \Sigma b_{A_i} P_{A_i}} \tag{46}$$

et

$$\theta_0 = \frac{1}{b_A P_A + \Sigma b_{A_i} P_{A_i}} \tag{47}$$

A l'aide de ces relations et de la formule (8), on obtient

$$v = \frac{b_A P_A}{[b_A P_A + \Sigma(b_{A_i} P_{A_i})]^{\beta+1}} \tag{48}$$

En introduisant les expressions (18) et (34) pour les pressions partielle ainsi que la formule (7), on obtient l'équation cinétique différentielles suivante

$$n_{0A}\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = \frac{k b_A}{P^{\beta}}\,\frac{(1 - x)\,(1 + \beta x)^{\beta}}{\{b_A + [\,\Sigma(b_{A_i}\nu_i\,) - b_A]\,x\}^{\beta+1}} \tag{49}$$

qui, intégrée (Annexe I), permet d'obtenir la formule de calcul de la constante cinétique

$$
\begin{aligned}
k = \frac{n_{0A} P^{\beta}}{b_A l} \Bigg\{ & \frac{[\Sigma(b_{A_i} \nu_i)]^{\beta+1}}{(\beta+1)^{\beta}} \ln \frac{1}{1-x} + \\
& + \frac{[\beta b_A - \Sigma(b_{A_i}\nu_i) + b_A]^{\beta+1}}{\beta^{\beta+1}(1-\beta^2)} [(1+\beta x)^{1-\beta} - 1] + \\
& + \left[\frac{\beta b_A - \Sigma(b_{A_i}\nu_i) + b_A}{\beta} \right]^{\beta} \frac{[\Sigma(b_{A_i}\nu_i) - b_A](\beta+1)^2 + \beta b_A - \Sigma(b_{A_i}\nu_i) + b_A}{(\beta+1)^2} \cdot \\
& \cdot \frac{[(1+\beta x)^{2-\beta} - 1]}{\beta(2-\beta)} + \ldots + \left[- \frac{[\Sigma(b_{A_i}\nu_i)]^{\beta}}{(\beta+1)^{\beta}} + \right. \\
& + [\Sigma(b_{A_i}\nu_i) - b_A]^{\beta-1} \frac{\beta b_A - \Sigma(b_{A_i}\nu_i) + b_A}{\beta^{\beta}(\beta+1)} + \\
& + [\Sigma(b_{A_i}\nu_i) - b_A]^{\beta-2} \frac{\beta b_A - \Sigma(b_{A_i}\nu_i) + b_A}{\beta^{\beta}} \cdot \\
& \left. \cdot \frac{[\Sigma(b_{A_i}\nu_i) - b_A](\beta+1)^2 + \beta b_A - \Sigma(\beta_{A_i}\nu_i) + b_A}{(\beta+1)^2} + \ldots \right] \cdot [\Sigma(b_{A_i}\nu_i) - b_A]\, x \Bigg\}
\end{aligned}
\tag{50}
$$

En intégrant l'équation différentielle obtenue sans tenir compte de la fraction de surface libre, on obtient la formule [3]

$$
k = \frac{n_{0A}}{b_A l} \{ - [\Sigma(b_{A_i}\nu_i)] \ln(1-x) - [\Sigma(b_{A_i}\nu_i) - b_A]\, x \} \tag{51}
$$

Pour $\beta = 1$ (Annexe I), on obtient la formule suivante

$$
\begin{aligned}
k = \frac{n_{0A} P}{b_A l} \Bigg\{ & \frac{2b_A^2 - 2\,\Sigma(b_{A_i}\nu_i)\, b_A + [\Sigma(b_{A_i}\nu_i)]^2}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} - \\
& - b_A [\Sigma(b_{A_i}\nu_i) - b_A] \ln(1-x^2) - [[\Sigma(b_{A_i}\nu_i)]^2 - 2\Sigma(b_{A_i}\nu_i)\, b_A + b_A^2]\, x \Bigg\}
\end{aligned}
\tag{52}
$$

ANNEXE I

Les équations cinétiques différentielles qui correspondent aux cas A.2,B.1 et B.3, ont la forme

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = A\,\frac{(1-x)(1+\beta x)^{\beta}}{(a+bx)^{\beta+1}} \tag{I.1}$$

où a, b, et A sont des constantes. En séparant les variables et en intégrant, on obtient

$$\int_0^x \frac{(a+bx)^{\beta+1}}{(1-x)(1+\beta x)^{\beta}}\,\mathrm{d}x = Al \tag{I.2}$$

Notons avec $I\,(x)$ l'intégrale du membre I de la relation (I.2) :

$$I\,(x) = \int_0^x \frac{(a+bx)^{\beta+1}}{(1-x)(1+\beta x)^{\beta}}\,\mathrm{d}x \tag{I.3}$$

Pour effectuer l'intégration, on applique un changement de variable

$$a + bx = u \tag{I.4}$$

qui, introduit dans (I.3), nous conduit à

$$I(x) = b^{\beta}\int_a^{a+bx} \frac{u^{\beta+1}}{(b+a-u)\,(b-\beta a+\beta u)^{\beta}}\,\mathrm{d}u \tag{I.5}$$

La fraction $\dfrac{u^{\beta+1}}{(b+a-u)\,(b-\beta a+\beta u)^{\beta}}$ peut être décomposée en fractions simples de la façon suivante

$$\frac{u^{\beta+1}}{(b+a-u)(b-\beta a+\beta u)^{\beta}} = \frac{A}{b+a-u} + \frac{A_1}{(b-\beta a+\beta u)^{\beta}} + \\ + \frac{A_2}{(b-\beta a+\beta u)^{\beta-1}} + \ldots + A_{\beta+1} \tag{I.6}$$

On détermine facilement le coefficient A en multipliant la série (I.6) avec $(b+a-u)$ pour $u = b + a$.

De cette façon, on déduit

$$A = \frac{(a+b)^{\beta+1}}{b^{\beta}\,(\beta+1)^{\beta}} \tag{I.7}$$

De même, on détermine le coefficient A_1 en multipliant le développement (I.6) avec $(b - \beta a + \beta u)$ pour u tendant vers $\frac{\beta_0 - b}{\beta}$. On obtient

$$A_1 = \frac{(\beta a - b)^{\beta+1}}{b\beta^{\beta}\,(b+1)} \tag{I.8}$$

Le coefficient A_2 peut être déterminé en multipliant le développement (I.6) avec $(b - \beta a + \beta u)^{\beta-1}$ pour u tendant vers $\frac{\beta a - b}{\beta}$.

$$A_2 = \lim_{u \to \frac{\beta a - b}{\beta}} \frac{u^{\beta+1} - \frac{(\beta a - b)^{\beta+1}}{b\beta^{\beta}\,(\beta+1)}\,(b+a-u)}{(b+a-u)\,(b-\beta a+\beta u)} \tag{I.9}$$

A l'aide de la règle de l'Hôspital on obtient pour A_2 l'expression suivante

$$A_2 = \left(\frac{\beta a - b}{\beta}\right)^{\beta}\left[\frac{b\,(\beta+1)^2 + \beta a - b}{b^2(\beta+1)^2}\right] \tag{I.10}$$

Le reste des coefficients jusqu'à $A_{\beta+1}$ se détermine de façon pareille. Le coefficient $A_{\beta+1}$ se déduit du développement (I.6) pour $u = 0$

$$A_{\beta+1} = \left[-\frac{(b+a)^{\beta}}{b^{\beta}\,(\beta+1)^{\beta}} + \frac{\beta a - b}{b\beta^{\beta}(\beta+1)} + \frac{\beta a - b}{\beta^{\beta}} \cdot \frac{b(\beta+1)^2 + \beta a - b}{b^2(\beta+1)^2} + \dots\right] \tag{I.11}$$

En connaissant les coefficients A, A_1, $A_2, \dots A_{\beta+1}$, l'intégrale de (I.5) peut être évaluée à l'aide des intégrales

$$\int_a^{a+bx} \frac{\mathrm{d}u}{b+a-u} = \ln\frac{1}{1-x} \tag{I.12}$$

$$\int_a^{a+bx} \frac{\mathrm{d}u}{(b-\beta a+\beta u)^{\beta}} = \frac{b^{1-\beta}}{\beta(1-\beta)}\left[(1+\beta x)^{1-\beta} - 1\right] \tag{I.13}$$

$$\int_a^{a+bx} \frac{\mathrm{d}u}{(b-\beta a+\beta u)^{\beta-1}} = \frac{b^{2-\beta}}{\beta(2-\beta)}\left[(1+\beta x)^{2-\beta}-1\right] \tag{I.14}$$

. . . .

$$\int_a^{a+bx} \mathrm{d}u = bx \tag{I.15}$$

L'intégrale de (I.5) est la somme des produits entre les coefficients $A, A_1, A_2 \dots A_{\beta+1}$, et respectivement les intégrales (I.12), (I.13), (I.14), (I.15); donc

$$\begin{aligned} I(x) = \Bigg\{ & \frac{(a+b)^{\beta+1}}{(\beta+1)^{\beta}} \ln \frac{1}{1-x} + \frac{(\beta a-b)^{\beta+1}}{\beta^{\beta}(\beta+1)} \; \frac{1}{\beta(1-\beta)} \left[(1+\beta x)^{1-\beta}-1\right] + \\ & + \left(\frac{\beta a-b}{\beta}\right)^{\beta} \frac{b(\beta+1)^2+\beta a-b}{(\beta+1)^2} \; \frac{1}{\beta(2-\beta)} \left[(1+\beta x)^{2-\beta}-1\right] + \dots + \\ & + \Bigg[-\frac{(a+b)^{\beta}}{(\beta+1)^{\beta}} + \beta^{\beta-1} \frac{\beta a-b}{\beta^{\beta}(\beta+1)} + b^{\beta-2} \, \frac{\beta a-b}{\beta^{\beta}} \cdot \\ & \cdot \frac{b(\beta+1)^2+\beta a-b}{(\beta+1)^2} + \dots \Bigg] \; bx \Bigg\} \end{aligned} \tag{I.16}$$

Pour le cas de A2

$$a = 1 + b_A P, \quad b = \beta - b_A P, \quad A = \frac{k b_A P}{n_{0A}} \tag{I.17}$$

Pour le cas de B.1

$$a = 1, \; b = \beta + \Sigma(b_{A_i} \nu_i) P, \quad A = \frac{k b_A P}{n_{0A}} \tag{I.18}$$

Pour le cas de B.3

$$a = b_A, \; b = \Sigma(b_{A_i} \nu_i) - b_A; \quad A = \frac{k b_A}{n_{0A} P^{\beta}} \tag{I.19}$$

Si on introduit les constantes a, b et A, déduites des relations (I.17), (I.18) et (I.19), dans les égalités (I.16) et (I.2), on retrouvera les formules (20), (36) et (50).

Pour $\beta = 1$, l'équation cinétique différentielle (I.1) se réduit à

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = A \, \frac{1-x^2}{(a+bx)^2} \tag{I.20}$$

les constantes a, b et A pouvant être déduites des relations (I.17), (I.18) et (I.19).

En séparant les variables et en intégrant, on obtient

$$\int_0^x \frac{(a+bx)^2}{1-x^2}\,\mathrm{d}x = Al \tag{I.21}$$

L'intégrale, $I(x) = \int_0^x \frac{(a+bx)^2}{1-x^2}\,\mathrm{d}x$, peut être facilement calculée de la façon suivante

$$\int_0^x \frac{(a+bx)^2}{1-x^2}\,\mathrm{d}x = a^2\int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{1-x^2} + 2ab\int_0^x \frac{x\mathrm{d}x}{1-x^2} +$$

$$+ b^2\int_0^x \frac{x^2+1-1}{1-x^2}\,\mathrm{d}x = \frac{a^2}{2}\ln\frac{1+x}{1-x} -$$

$$- ab\ln(1-x^2) - b^2x + \frac{b^2}{2}\ln\frac{1+x}{1-x}$$

Il en résulte que :

$$I(x) = \frac{a^2+b^2}{2}\ln\frac{1+x}{1-x} - ab\ln(1-x^2) - b^2x \tag{I.22}$$

En considérant ce résultat, ainsi que la relation (I.21) et la signification des constantes a, b et A obtenues par la particularisation des expressions (I.17), (I.18) et (I.19) pour $\beta = 1$, on obtient les formules (22), (38) et (52).

Pour le cas du B.2, l'équation cinétique différentielle prend la forme

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = \frac{kb_A}{n_{0A}\,P^\beta[\Sigma(b_{Ai}\,\nu_i)]^{\beta+1}}\,\frac{(1-x)(1+\beta x)^\beta}{x^{\beta+1}} \tag{I.23}$$

En séparant les variables et en intégrant, on obtient

$$\int_0^x \frac{x^{\beta+1}}{(1-x)(1+\beta x)^\beta}\,\mathrm{d}x = A\mathrm{l} \tag{I.24}$$

où

$$A = \frac{kb_A}{n_{0A}\,P^\beta[\Sigma(b_{Ai}\,\nu_i)]^{\beta+1}} \tag{I.25}$$

L'intégrale

$$I(x) = \int_0^x \frac{x^{\beta+1}}{(1-x)(1+\beta x)^\beta}\,\mathrm{d}x \tag{I.26}$$

résulte comme un cas particulier de l'intégrale (I.2) pour $a = 0$ et $b = 1$. En particularisant de même l'expression (I.16), et tenant compte de (I.25) et (I.24), on obtient la formule (43).

Pour $\beta = 1$, l'intégrale (I.26) devient

$$I(x) = \int_0^x \frac{x^2}{1-x^2}\,\mathrm{d}x \tag{I.27}$$

L'intégrale se résoud de la façon suivante

$$\int_0^x \frac{x^2}{1-x^2}\,\mathrm{d}x = \int_0^x \frac{x^2+1-1}{1-x^2}\,\mathrm{d}x = -x + \int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{1-x^2} \tag{I.28}$$

La dernière intégrale se calcule par décomposition en fractions simples. Le résultat de l'intégration nous offre

$$\int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{1-x^2} = \frac{1}{2}\ln\frac{1+x}{1-x} \tag{I.29}$$

En introduisant (I.29) dans (I.28), on obtient

$$\int_0^x \frac{x^2}{1-x^2}\,\mathrm{dx} = -x + \frac{1}{2}\ln\frac{1+x}{1-x} \tag{I.30}$$

D'après ce résultat et la valeur particulière de A conformément à (I.25) pour $\beta = 1$, on obtient la formule (45).

ANNEXE II

L'équation cinétique différentielle pour le cas A.3 a la forme

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = A\left(\frac{1+\beta x}{1-x}\right)^\beta \tag{II.1}$$

où

$$A = \frac{k}{n_{0A}\,(b_A\,P)^\beta}\,\mathrm{d}l \tag{II.2}$$

En séparant les variables et en intégrant, on obtient

$$\int_0^x \left(\frac{1 - x}{1 + \beta\, x}\right)^\beta \mathrm{d}x = Al \tag{II.3}$$

L'intégrale indéfinie $\int \left(\frac{a + bx}{c + fx}\right)^m \mathrm{d}x$ est tabelée [6],

$$\int \left(\frac{a + bx}{c + fx}\right)^m \mathrm{d}x = \frac{1}{f^m} \sum_{\nu=0}^{m} C_m^\nu\, \Delta^{m-\nu}\, b^\nu \int \frac{\mathrm{d}x}{(c + fx)^{m-\nu}} \tag{II.4}$$

où
a,b,c,f-sont les nombres réels arbitraires,

m-est un nombre entier,

C_m^ν-représente le symbole utilisé pour des combinaisons de m objets, ν à ν,

et Δ est un déterminant de second ordre, de la forme

$$\Delta = \begin{vmatrix} a & b \\ c & f \end{vmatrix}$$

Dans le cas discuté

$$a = 1,\ b = 1,\ c = 1,\quad f = \beta,\quad m = \beta$$

donc

$$\int \left(\frac{1 - x}{1 + \beta x}\right)^\beta \mathrm{d}x = \frac{1}{\beta^\beta} \sum_{\nu=0}^{\beta} C_\beta^\nu\, (\beta + 1)^{\beta-\nu} (-1)^\nu \int \frac{\mathrm{d}x}{(1 + \beta x)^{\beta-\nu}}\, \mathrm{d}x \tag{II.5}$$

L'intégrale indéfinie $\int \frac{\mathrm{d}x}{(a + bx)^m}$ est aussi tabelée [6]

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{(a + bx)^m} = -\frac{1}{(m - 1)\, b\, (a + bx)^{m-1}} \tag{II.6}$$

résultat valable pour $m \geq 2$.

Dans ce cas, pour calculer l'intégrale du membre II de l'égalité (II.5)

$$a = 1,\ b = \beta,\ m = \beta - \nu$$

donc:

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{(1 + \beta x)^{\beta-\nu}} = -\frac{1}{(\beta - \nu - 1)\, \beta (1 + \beta x)^{\beta-\nu-1}} \tag{II.7}$$

---

[6] M. L. Smolyanskii, « Tablitsy neopredelennyh integralov », Gossudarstvennoe izdatelstvo fizico matematicheskoi literatoury, Moscou, 1963, p. 10, 14.

résultat valable pour $\beta - \nu \geqslant 2$. En introduisant l'expression (II.7) dans (II.5), on obtient

$$\int \left(\frac{1 - x}{1 + \beta x} \right)^{\beta} \mathrm{d}x = \frac{1}{\beta^{\beta+1}} \frac{\sum\limits_{\nu=0}^{\beta} C_{\beta}^{\nu} (\beta + 1)^{(\beta-\nu)} (-1)^{\nu+1}}{(\beta - \nu - 1)(1 + \beta x)^{(\beta-\nu-1)}} \tag{II.8}$$

et

$$\int_0^x \left(\frac{1 - x}{1 + \beta x} \right)^{\beta} \mathrm{d}x = \frac{1}{\beta^{\beta+1}} \frac{\sum\limits_{\nu=1}^{\beta} C_{\beta}^{\nu} (\beta + 1)^{(\beta-\nu)} (-1)^{\nu+1}}{\beta - \nu - 1} \left[\frac{1}{(1 + \beta x)^{\beta-\nu-1}} - 1 \right] \tag{II.9}$$

Introduisant ce résultat dans la relation (II.1) et tenant compte de la signification de la constante A déduite de (II.2), on obtient la formule (27).

Pour $\beta = 1$, l'équation différentielle (II.1) devient

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = A \left(\frac{1 + x}{1 - x} \right) \tag{II.10}$$

L'équation (II.10) où

$$A = \frac{k}{n_{0_A} b_A P} \tag{II.11}$$

peut être intégrée en séparant les variables

$$\int_0^x \frac{1 - x}{1 + x} \mathrm{d}x = Al \tag{II.12}$$

On peut calculer l'intégrale en essayant d'effectuer une intégration par parties, avec les notations

$$1 - x = u \quad \text{et} \quad \frac{\mathrm{d}x}{1 + x} = \mathrm{d}v$$

ou bien, on peut utiliser les tableaux [6]. C'est ainsi qu'on trouve

$$\int_0^x \frac{1 - x}{1 + x} \mathrm{d}x = 2 \ln (1 + x) - x \tag{II.13}$$

Si on introduit cette expression dans la relation (II.12), tenant compte de la signification de la constante A déduite de (II.11), on retrouve la formule (29).

Pour $\beta = 2$ l'équation différentielle obtenue par la particularisation de (II.1) a la forme

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}l} = A\left(\frac{1+2x}{1-x}\right)^2 \tag{II.14}$$

où

$$A = \frac{k}{n_{0_A}(b_A\ P)^2} \tag{II.15}$$

En séparant les variables et en intégrant, on obtient

$$\int_0^x \left(\frac{1-x}{1+2x}\right)^2 \mathrm{d}x = Al \tag{II.16}$$

L'intégrale $\int\left(\frac{a+bx}{c+fx}\right)^2 \mathrm{d}x$ est tabelée [6]

$$\int\left(\frac{a+bx}{c+fx}\right)^2 \mathrm{d}x = \frac{1}{f^2}\left\{b^2 x - \frac{\Delta}{f}\left[\frac{\Delta}{c+fx} - 2b\ \ln\ (c+fx)\right]\right\} \tag{II.17}$$

Cette intégrale se réduit à celle qui nous intéresse pour $a = 1$, $b = -1$, $c = 1$, $f = 2$ et $\Delta = 3$, ainsi que

$$\int_0^x \left(\frac{1-x}{1+2x}\right)^2 \mathrm{d}x = \frac{1}{4}\left\{x - \frac{3}{2}\left[\frac{3}{1+2x} + 2\ \ln\,(1+\ 2x)\right]\right\} \tag{II.18}$$

En introduisant ce résultat dans (II.16) et tenant compte de la signification de A obtenue dans (II.15), on obtient la formule (30).

CONCLUSIONS

On a effectué un calcul de la cinétique des réactions superficielles d'ordre un, en courant, tenant compte de la contribution de la fraction de surface libre dans l'équation cinétique différentielle. En tenant compte de cet effet pour une catégorie de réactions, accompagnées dans la majorité des cas de l'augmentation du nombre de molécules, on obtient des équations cinétiques plus exactes et en même temps plus fondamentées en principe.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2*, 201–207 (1971)

THE REACTIVITY OF THIN COPPER FILMS

N. I. IONESCU

Institute of Physical Chemistry

str. Galaţi 31, Bucharest

Received September 25, 1970

Oxygen adsorption on unannealed thin copper films leads to variations in the electrical resistance of the metal. The measurement of the temperature coefficient of electrical resistance α, has shown that under certain circumstances, the oxygen adsorption may transform a metallic copper film in a "semiconductor" one. This property disappears as the temperature increases.

A central problem chemisorption and heterogeneous catalysis is the influence of the surface on the mechanism of reaction. In considering the dependence of the metal reactivity on its surface structure it is absolutely necessary to obtain a clean surface. This can be achieved by metal evaporation in ultra-high-vacuum as well as other methods.[1]

The structure of thin films can be studied not only by direct methods as electron microscopy or electron diffraction but also by indirect methods e.g. the study of electrical properties.

In previous papers [2–6] we followed the influence of oxygen adsorption on thin copper films with a homogeneous and continuous structure. In the present paper we aim at studying the influence of oxygen adsorption on unannealed thin copper films, with a disordered structure, by investigating the variation of electrical properties of the metal.

EXPERIMENTAL

Use has been made of the installation and the working method described previously. [7–9] The copper evaporation took place at $5\times10^{-9} - 1\times10^{-8}$ torr. To achieve this pressure, another model of pump has been used instead of the old vacuum pumps.[10,11] It is a getter-trap with titanium evaporation which can be seen on figure 1.

---

[1] J. V. Sanders, *J. Austl. Inst. Metals*, **9**, 63 (1964).
[2] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1533 (1968).
[3] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 681 (1969).
[4] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1073 (1969).
[5] I. G. Murgulescu, N. I. Ionescu and G. Comşa, *J. Catalysis*, **13**, 328 (1969).
[6] N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 273 (1970).
[7] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1035 (1966).
[8] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1267 (1966).
[9] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1395 (1967).

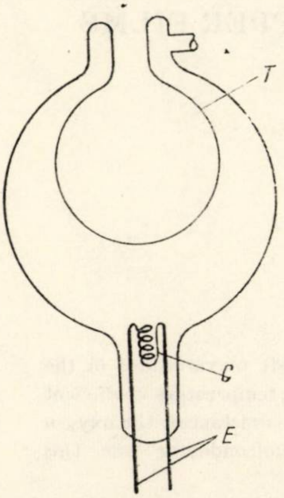


Fig. 1. — Getter - trap with titanium evaporation ; T – trap ; C – basket for titanium evaporation ; E – tungsten electrodes.

This pump combines the pumping of a usual getter[12] with that of a liquid nitrogen cooled trap and has the following advantages :

— two systems for obtaining the low pressure are combined within the same device ;

— the trap is degassed for each experiment ;

— the deposition surface of titanium is increased by the existence of the inner trap wall, which is, at the same time, a deposition surface. The getter surface which is not covered with titanium due to the system geometry is smaller than the deposition surface due to the trap wall.

It is worth mentioning that the vacuum obtained, by this pump, is a "clean" vacuum.

Five minutes after the evaporation the first amount of oxygen has been introduced. Film thickness : 100–150 Å. Spectroscopically pure copper supplied by Johnson and Matthey & Co Ltd. has been used.

The determination of the temperature coefficient of electrical resistance α(T.C.R.) has been performed as follows : the film has been heated up to a certain temperature and the corresponding resistance has been measured. The temperature was afterwards lowered to 77°K and the resistance has been again measured. Thus, the resistance variation corresponding to the temperature range has been obtained.

Every minute the resistance variation was read.

RESULTS AND DISCUSSION

Five minutes after the deposition was completed, the resistance of the clean film, at 77°K, decreased as in the Suhrmann and Schnackenberg's experiment .[13] A similar behaviour has been observed for silver.[9]

The introduction of oxygen over the unannealed thin copper films leads to variations in electrical resistance which can be seen in figure 2. As shown in the figure, the resistance variations at the beginning of the experiment have two components : the former a sudden one and the latter a time-dependent one. As the film gets saturated, the sudden variations become smaller and the time-dependent variations reach quicker an equilibrium state.

If the first oxygen amount is small, a decrease in the resistance takes place as seen in figure 2. After the second gas introduction a sudden resistance increase takes place, followed by a slow decrease. At medium surface coverages, the sudden variation is followed by an equilibrium

---

[10] G. Comşa and B. Iosifescu, *Stud. Cercet. Fiz. Acad.*, **12**, 435 (1961).

[11] R. D. Gretz, *Vacuum*, **16**, 537 (1967).

[12] M. I. Vass, *Rev. Roumaine Chim.*, (in print).

[13] R. Suhrmann and H. Schnackenberg, *Z. Phys.*, **119**, 287 (1942).

state and when the surface gets saturated the sudden increase is followed by a slow increase which reaches quickly the equilibrium.

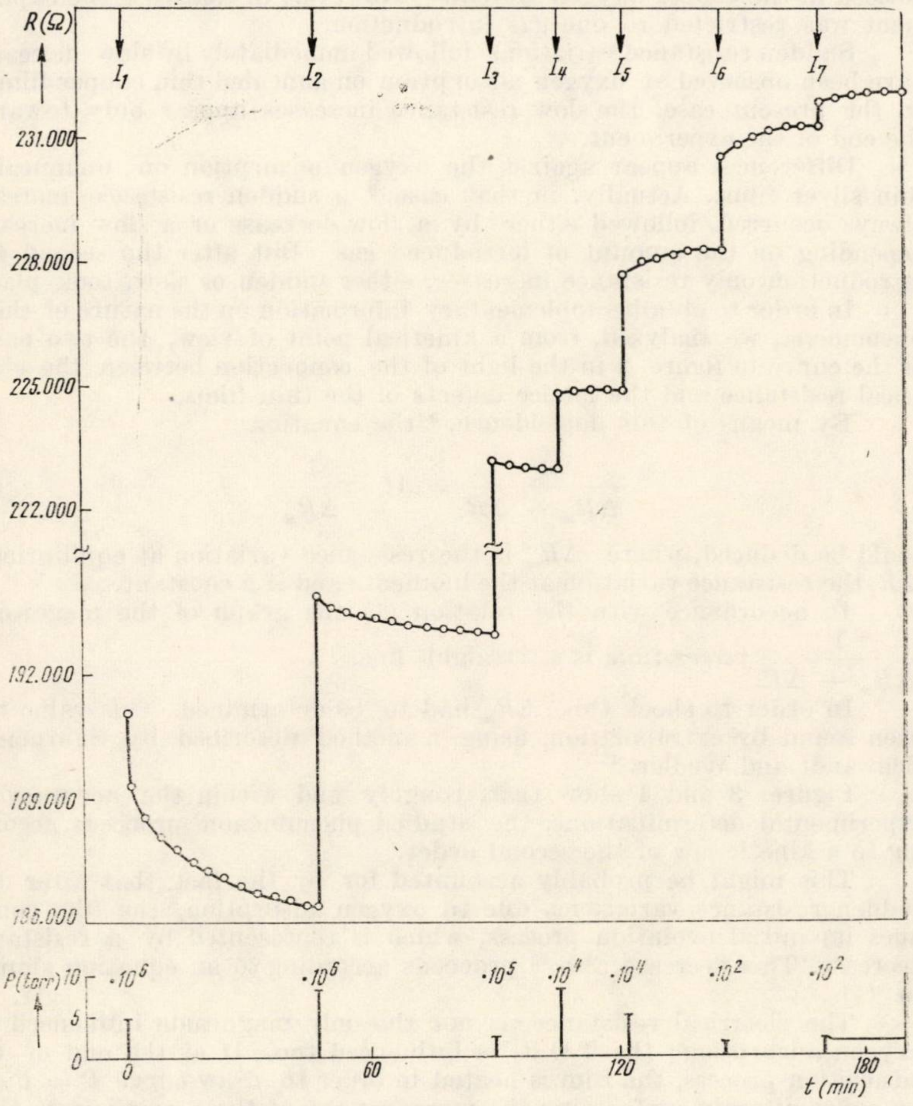


Fig. 2. — Variation of the electrical resistance *versus* time of an unannealed thin copper film after oxygen adsorption at 77°K ; I_{1-7} = gas admissions.

If the first gas amount introduced is great, then, from the beginning a sudden increase followed by a slow decrease occurs, the variations in electrical resistance having subsequently the same development as in figure 2.

An analogous behaviour, to that previously described, has been noticed in the copper-oxygen system.[14] However, in that case the experiment was restricted to one gas introduction.

Sudden resistance variations followed immediately by slow increases have been observed at oxygen adsorption on annealed thin copper films.[2] In the present case, the slow resistance increases appear only towards the end of the experiment.

Differences appear against the oxygen adsorption on unannealed thin silver films. Actually, in that case,[9] a sudden resistance increase always occurred, followed either by a slow decrease or a slow increase, depending on the amount of introduced gas. But after the second gas introduction only resistance increases, either sudden or slow, took place.

In order to obtain supplementary information on the nature of these phenomena, we analysed, from a kinetical point of view, the two parts of the curve in figure 2 in the light of the connection between the electrical resistance and the lattice defects of the thin films.

By means of this dependence,[9] the equation

$$\frac{1}{\Delta R_\infty - \Delta R} = At + \frac{1}{\Delta R_\infty} \tag{1}$$

could be deduced, where ΔR_∞ is the resistance variation at equilibrium, ΔR, the resistance variation at the moment t and A,a constant.

In accordance with the relation (1) the graph of the magnitude $\frac{1}{\Delta R_\infty - \Delta R}$ *versus* time is a straight line.

In order to check this, ΔR_∞ had to be determined. This value has been found by extrapolation, using a method described by Suhrmann, Schwandt and Wedler.[15]

Figures 3 and 4 show that, roughly and within the accuracy of experimental determinations, the studied phenomenon proceeds according to a kinetic law of the second order.

This might be probably accounted for by the fact that after the sudden resistance variations, due to oxygen adsorption, the film continues its initial evolution process, which is represented by a resistance decrease. This decrease also[13] proceeds according to an equation similar to (1).

The electrical resistance is not the only magnitude influenced by oxygen adsorption; the T.C.R. is influenced too. If at the end of the adsorption process, the film is heated in order to draw curve $R = R(T)$ by concomitantly performing the measurement of the α coefficient, then the curve represented in figure 5 is obtained. Subsequent to oxygen adsorption, in all the experiments performed, the α coefficient becomes negative and as temperature increases it diminishes, passes through zero and becomes positive.[16] For the clean films $\alpha \geqslant 0$.

---

[14] C. C. Evans and J. W. Mitchell, in "Structure and Properties of Thin Films" ed., C. A. Neugebauer, J. B. Newbirk and D. A. Vermilyea, John Wiley and Sons, Inc., New York and London, 1959, p. 263.

[15] R. Suhrmann, G. Schwandt and G. Wedler, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), 35 47 (1962).

The negative slopes of the straight lines which determine the α coefficient approach zero as the temperature increases. After the α coefficient passes trough zero and becomes positive, the slopes increase with temperature.

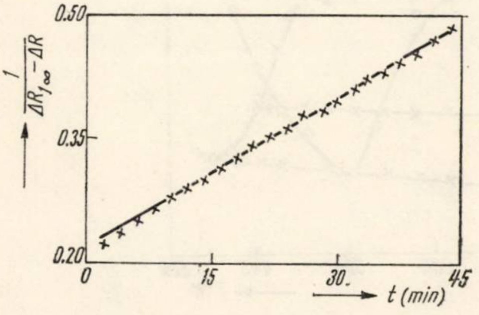


Fig. 3. — Checking of the second order reaction for the first variation in the electrical resistance from figure 2.

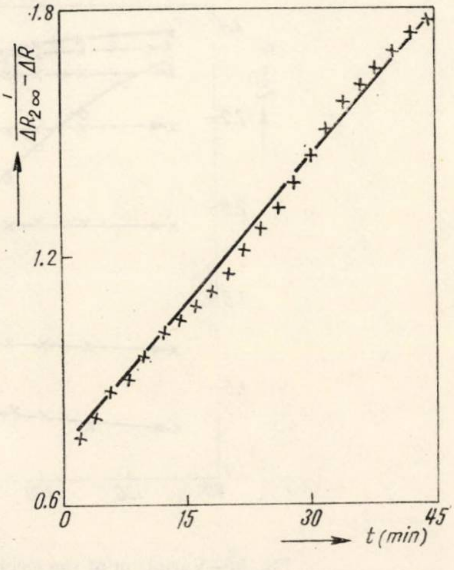


Fig. 4. — Checking of the second order reaction for the second variation of the electrical resistance from figure 2.

The shape of the curve $R=R\ (T)$ undergoes modification on the first section in comparison with that of the clean film, which can otherwise be seen on figure 5. The existence of the adsorbed oxygen causes a slow resistance decrease at the beginning. Within this temperature range $\alpha < 0$. By subsequently heating the film, the resistance begins to lower and the α coefficient passes through zero and becomes positive.

If at the end of adsorption the installation is brought to a pumping regime and, under these conditions, an $R = R\ (T)$ curve is performed together with T.C.R. determinations, a similar result is obtained.

This behaviour of copper is analogous with that of silver in similar conditions.[9]

Unlike silver, in copper the minimum of the curve $R = R\ (T)$ is shifted by more than 100°K over that of the clean film. In silver no sensible differences between the corresponding temperatures of the two minima have been observed.

---

[16] N. I. Ionescu, *Thin Solid Films*, **6**, R13 (1970).

The negative values of α T.C.R. could be probably explained by a disordered and noncompact microcrystalline structure of the film. On adsorption the gas does not remain only at the surface of the film, but also penetrates, very probably, into it among copper crystallites. In this domain, the film has "semiconductor" properties with $\alpha < 0$. With the temperature increase an ordering process of crystallites into a compact lattice takes place. This fact eliminates the gas from the film, or given the affinity of the copper for oxygen, pushes it into some domains, as it occurs in the Cu-SiO system.[17] In this interval $\alpha \to 0$. As the temperature increases, the film reaches its metallic properties and the α coefficient becomes positive.[16]

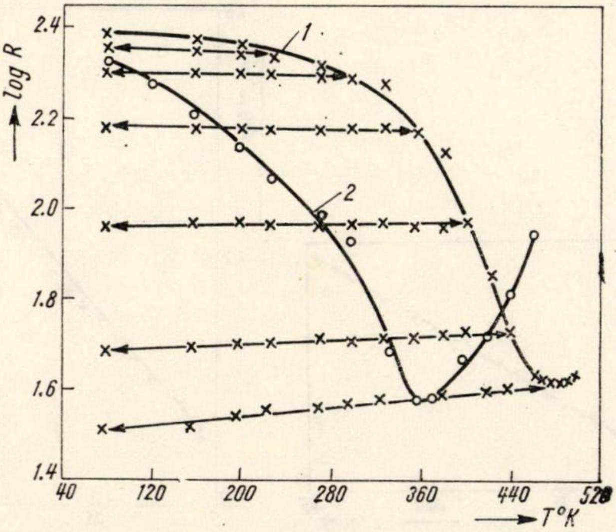


Fig. 5.—Variation of the electrical resistance, *versus* temperature of an unannealed thin copper films, with concomitant determination of the temperature coefficient of the electrical resistance. *1*, film with adsorbed oxygen; *2*, clean film.

The T.C.R. of thin metallic films may become negative in the following cases: a) evaporation under bad vacuum circumstances, b) cathodic sputtering, c) simultaneous evaporation of metal and foreign substances, d) very thin films. The existence of foreign atoms in the metal lattice (the first three cases) and the existence of an island structure (in the last one) lead to negative values of the T.C.R. The above described experiments show that the oxygen adsorption may also lead to negative values of the α coefficient.

The hypotheses trying to explain the electrical resistance variations of unannealed thin copper films, in the process of oxygen adsorption, have to start from the conducting mechanism within such films. But as the present theories demonstrate,[18–28] this dependents on the structure of the film.

---

[17] E. Feldtkeller, *Z. Phys.*, **157**, 65 (1959).

For the present case the structure of discontinuous copper islands is less probable since for the clean film $\alpha \geqslant 0$ unlike the films with discontinuous structure where $\alpha < 0$. [18, 23, 29–31] It is therefore possible that the film be made up of crystallites bound by bridges, the passage of electrons from one block to the other occurring both by bridges or by tunnel effect.[32] It is likely that oxygen adsorption influences the parameters of the tunnel effect i.e. the work function of crystallites and the distance between them. Obviously the thickness of the connection bridges could also be affected by adsorption. The increase in the work function and in the crystallites distance and the decrease in the thickness of the connection bridges may contribute to the explanation of the electrical resistance variation experimentally observed.

Besides, the resistance variations could probably be accounted for by an increase in the scattering number of the electrons on the boundaries between crystallites on which oxygen is adsorbed, too.

Taking into account our experiments we may conclude that the oxygen adsorption on unannealed thin copper films leads to variations both in the electrical resistance and the T.C.R. of the metal.

---

[18] C. A. Neugebauer and M. B. Webb, *J. Appl. Phys.*, **33**, 74 (1962).

[19] T. E. Hartman, *J. Appl. Phys.*, **34**, 943 (1963).

[20] R. M. Hill, *Nature*, **204**, 35 (1964).

[21] L. A. Weitzenkamp and N. H. Bashara, *Trans. A.I.M.E.*, **236**, 1 (1966).

[22] R. M. Hill, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4590 (1966).

[23] C. A. Neugebauer and R. H. Wilson, in "Basic Problems in Thin Film Physics", ed. R. Niedermayer and H. Mayer, Vanderhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1966, p. 579.

[24] J. G. Simmons, *Endeavour*, **27**, 138 (1968).

[25] R. M. Hill, *Proc. Roy Soc.*, A, **309**, 377 (1969).

[26] R. M. Hill, *Proc. Roy. Soc.*, A **309**, 397 (1969).

[27] N. Nifentoff, *Compt. rend.*, **237** , 24 (1953).

[28] N. Mostovetch and B. Vodar, "Semiconducting Materials", Butterworth, London 1951, p. 260.

[29] A. Calcatelli and G. Cerutti, *Vacuum*, **16**, 373 (1966).

[30] F. P. Fehlner, "Trans. Third Intern. Vacuum Congress", Pergamon Press, 1966, vol. 2, p. 691.

[31] F. P. Fehlner, *J. Appl. Phys.*, **38**, 2223 (1967).

[32] G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2165 (1961).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 201–207 (1971)

present theories demonstrating,[22–24] this dependence on the structure of the film.

For the present case the structure of discontinuous copper islands is less probable since for the given film $\alpha > 0$, while the films with discontinuous structure whose $\alpha < 0$.[25–27] It is therefore possible that the film be made up of crystallites bound by bridges, the passage of electrons from one block to the other occurring both by bridges or by tunnel effect.[28] It is likely that oxygen adsorption influences the parameters of the tunnel effect i.e. the work function of crystallites and the distance between them. Obviously the thickness of the connecting bridges would also be affected by adsorption. The increase in the work function and in the crystallites distance and the decrease in the thickness of the connection bridges may contribute to the explanation of the electrical resistance variation experimentally observed.

Besides, the resistance variations could probably be accounted for by an increase in the scattering number of the electrons on the boundaries between crystallites on which oxygen is adsorbed [illegible].

Taking into account our experiments we may conclude that the oxygen adsorption on unannealed thin copper films leads to variations both in the electrical resistance and the T.C.R. of the metal.

[22] C. A. Neugebauer and M. B. Webb, J. Appl. Phys., 33, 74 (1962).
[23] T. E. Hartman, J. Appl. Phys., 34, 943 (1963).
[24] R. M. Hill, Nature, 204, 35 (1964).
[25] L. A. Weitzenkamp and N. H. [illegible], Trans. A.I.M.E., 236, [illegible] (1966).
[26] R. M. Hill, J. Appl. Phys., 37, 4590 (1966).
[27] C. A. Neugebauer and M. B. Webb, in "Basic Problems in Thin Film Physics", ed. R. Niedermayer and H. Mayer, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1966, p. 570.
[28] J. G. Simmons, Endeavour, 27, 138 (1968).
[29] R. M. Hill, Proc. Roy. Soc., A, 309, 377 (1969).
[30] R. M. Hill, Proc. Roy. Soc., A, 309, 397 (1969).
[31] N. [illegible], [illegible], 207, 14 (1965).
[32] N. Mostovetch and B. Vodar, "Semiconducting Materials", Butterworth, London 1951, p. 260.
[33] A. Cachard and C. [illegible], Vacuum, 16, 673 (1966).
[34] R. P. Feldman, "Trans. Third Intern. Vacuum Congress", Pergamon Press, 1966, vol. 2, p. 691.
[35] F. P. Fehlner, J. Appl. Phys., 38, 2223 (1967).
[36] G. Ehrlich, J. Chem. Phys., 35, 2165 (1961).

Revue Roumaine de Chimie, 16, 2, 209 – 211 (1971)

CORRECTIONS OF SUPERIOR ORDERS TO THE ELECTRONIC DENSITY MATRIX

I. PETRE
Bucharest University, Faculty of Chemistry Chair of Physics
Bucharest, Bd. Republicii 13

Received July 17, 1970

A matrix definition of charge indices and bond orders in terms of electronic density matrix for orthonormal *AO'* s is given, showing the way in which the corrections can be made if the basis set is not orthogonalized.

Let be an orthonormalized *AO*-basis of the form

$$\{\varphi\} = (\,|\,\varphi_1>, |\,\varphi_2>, - - . |\,\varphi_m>) \tag{1}$$

In a LCAO-MO approximation, the *MO'*s are given by

$$\{\psi\} = \{\varphi\} \cdot C \tag{2}$$

where $\{\psi\}$ is a row-vector and C a square matrix of the coefficients obtained by minimization of energies and the normalization condition imposed to the *MO'*s,

$$C^+ C = I \tag{3}$$

I being a unity matrix. Eqn. (3) shows that C is a unitary matrix. If the *AO'*s are not mutually orthogonal, the expression (3) becomes

$$C^+ SC = I \tag{4}$$

where S is the overlap matrix having overlap integrals as matrix elements $S_{\mu\nu} = < \varphi_\mu |\, \varphi_\nu >$. Since S is a Hermitian matrix, the eqn. (4) can be rewritten as follows

$$(S^{\frac{1}{2}} C)^+ (S^{\frac{1}{2}}\, C) = I \tag{4'}$$

It may be observed that (4′) is identical with (3) if

$$C' = S^{\frac{1}{2}} C \tag{5}$$

In other words, the overlapping could be included in the new unitary matrix C' and therefore in the quantities defined by means of the matrix C (and in particular the electronic density matrix); the overlapping may be taken into account replacing formally C by C'. Since the obtaining of the roots of one matrix is a difficult task (and as it seems not well defined) we will use the procedure proposed by Löwdin[1] replacing the matrix S by

$$S = I + S' \tag{6}$$

where S' is a matrix with overlap integrals as off-diagonal elements and zeros on the main diagonal. Introducing (6) into (5) and expanding the binominal, we obtain

$$C' = (I + S')^{\frac{1}{2}} C = \left(I + \frac{1}{2} S' - \frac{1}{8} S'^2 + \frac{1}{16} S'^3 - - \right) C \tag{7}$$

Consequently, using the perturbation procedure (S being the perturbing factor), C' may be written as follows

$$C' = C^{(0)} + C^{(1)} + C^{(2)} + - - + C^{(j)} + - - \tag{8}$$

where $C^{(j)}$ are corrections of j-th order. From (7) and (8) we have

$$C^{(0)} = C; \quad C^{(1)} = \frac{1}{2} S' C; \ldots \; C^{(j)}_{(j \geqslant 2)} = (-)^{j+1} \frac{(2j-3)!!}{2^j \cdot j!} S'^j C \tag{9}$$

If C is known, the electronic density matrix will be given by

$$P = Cn \; C^{+} \tag{10}$$

where n is a diagonal matrix, their elements showing the occupation numbers of the molecular orbital $|\psi_i>$. In other words $n_{ij} = n_i \cdot \delta_{ij}$, where $n_i = 2,1,0$. The elements of the matrix P have the following significance

$P_{\mu\mu}$ — charge index on the atom μ,
$P_{\mu\nu}$ — bond order between atoms μ and ν.

For an orthonormal and real basis (such as $2p\pi$), when $C^{+} = \widetilde{C}$, from (10) results

$$\begin{aligned} P_{\mu\mu} &= \sum_i C_{\mu i} n_i \; \widetilde{C}_{i\mu} = \sum_i n_i . \, C^2_{\mu i} \\ P_{\mu\nu} &= \sum_i C_{\mu i} \, n_i \, \widetilde{C}_{i\nu} = \sum_i n_i \, C_{\mu i} \, C_{\nu i} \end{aligned} \tag{11}$$

---

[1] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **18**, 365 (1950).

In the case of a nonorthogonal basis, the electronic density matrix will be defined by C', i.e.

$$P' = C' \, n \, C'^{+} \tag{10'}$$

On the other hand, if the overlapping was considered as a perturbation, we can write

$$P' = P^{(0)} + P^{(1)} + P^{(2)} + \cdots + P^{(j)} + \cdots \quad . \tag{12}$$

where $P^{(j)}$ is the j-th order correction expressed by P and S'. Replacing C′ from (7) or (9) in (10′) and comparing (12), we have

$$P^{(0)} = P, \quad P^{(1)} = \frac{1}{2}\{S'P + PS'\}$$

$$P^{(2)} = \frac{1}{8}\{S'\,[P, S'] + [S', P]\,S'\} \tag{13}$$

$$P^{(3)} = \frac{1}{16}\{S'^2\,[S', P] + [P_1 S']\,S'^2\}$$

where $[P, S'] = PS' - S'P$

The first-order corrections $P^{(1)}$ coincide with those obtained by Coulson [2] and Mulliken. [3] From (13) it may be seen that superior-order corrections depend on the commutator of the overlap matrix and eletronic density matrix without overlapping. Carlson and Keller [4] have shown that the orthonormalized orbitals are maximally localized and therefore at least from this reason the transformation of a nonorthogonal basis to an orthonormalized is needed. Applying the above procedure this fact can be materialized and the second- and third-order corrections are proved to be practically sufficient.

---

[2] C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, **A201**, 197 (1950).

[3] R. S. Mulliken, *J. Chim. phys.*, **46**, 645 (1950).

[4] B. C. Carlson and J. M. Keller, *Phys. Rev.*, **105**, 101 (1957).

In the case of a nonorthogonal basis the electronic density matrix will be defined as C^{+}, i.e.,

$$P = C\,n\,C^{+} \qquad (10')$$

On the other hand if the overlapping was considered as a perturbation, we can write

$$P = P^{(0)} + P^{(1)} + P^{(2)} + \cdots + P^{(i)} + \cdots \qquad (12)$$

where $P^{(i)}$ is the i-th order correction expressed by P and S. Replacing C from (7) or (9) in (10') and comparing (12), we have

$$P^{(0)} = P, \quad P^{(1)} = -\frac{1}{2}(SP + PS)$$

$$P^{(2)} = \frac{1}{8}(S\,[P, S] + [S, P]\,S) \qquad (13)$$

$$P^{(3)} = -\frac{1}{16}(S\,[S, P]\,S + [P, S]\,S^{2})$$

where $[P, S] = PS - SP$.

The first-order corrections $P^{(1)}$ coincide with those obtained by Coulson[1] and Mulliken.[2] From (13) it may be seen that higher-order corrections depend on the commutators of the overlap matrix and electronic density matrix without overlap. [illegible] and [illegible][3] have shown that the orthonormalized orbitals are maximally localized and therefore at least [illegible] the transformation of a nonorthogonal basis to an orthonormalized is needed. Applying the above procedure this fact can be [illegible] and the second and third-order corrections are proved to be practically sufficient.

---

[1] C. A. Coulson, [illegible]

[2] R. S. Mulliken, [illegible]

[3] [illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2*, 213–219 (1971)

THERMODYNAMICS OF SOME BINARY METALLIC MIXTURES, IN THE LIQUID PHASE

RODICA VÎLCU, C. MISDOLEA and SANDA SAMSON
Center of Physical Chemistry, Bucharest
str. Galaţi 31

Received August 26, 1970

Mixture enthalpies, excess Gibbs free energies and excess entropies of the following binary systems in the liquid phase were calculated : Na–Rb, K–Rb and Cs–Rb, at various temperatures and compositions. The computation equations of the thermodynamic quantities were established according to the significant structure theory. A satisfactory concordance was ascertained between the computed values and the available experimental data.

INTRODUCTION

This paper completes the thermodynamic data, as statistically computed, in the case of some binary systems of molten metals, [1] by adapting, to the Na–Rb, K–Rb and Cs–Rb systems, the Eyring [2] theory on significant structures. For these systems, we have computed : mixture enthalpies, excess Gibbs free energies and excess entropies, at various temperatures and compositions.

While the simple electronic structure of alkali metals accommodates itself very well to theoretical studies, the only known contributions along this line, in the case of the above considered system, are those of Christman [3] for the numerical estimation of mixture enthalpies. The only complete experimental information on the mixture enthalpies of these systems are to be borrowed from the calorimetry works of Yokokawa and Kleppa. [4]

---

[1] R. Vîlcu and C. Misdolea, *Rev. Roumaine Chim.* (in press).

[2] C. M. Carlson, H. Eyring and T. Ree, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **46**, 649 (1960).

[3] J. R. Christman, *Phys. Rev.*, **153**, 225 (1967) ; **153**, 217 (1967).

[4] T. Yokokawa and O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, **40**, 46 (1964).

COMPUTATIONS AND RESULTS

By virtue of known considerations of statistical thermodynamics, the expressions of the excess quantities have been formulated by the following equations :

$$H^M = RT^2\left[\frac{\partial \ln z_{12}}{\partial T} - \left(X_1 \frac{\partial \ln z_1}{\partial T} + X_2 \frac{\partial \ln z_2}{\partial T}\right)\right] \tag{1}$$

and

$$G^E = RT\,(\,X_1 \ln Z_1 + X_2 \ln z_2 - \ln z_{12}) \tag{2}$$

from which the formula of the excess entropy can be deduced.

The thermodynamic equations have been particularized for the case of the metallic systems under study by making explicit the partition functions of the isolated components z_1 and z_2 and of the state sum of the binary system, z_{12} pursuant to the significant structure theory and according to the formalism established in a previous paper. [1] The form of the partition function in the case of an isolated component i (metal in the liquid phase) is given by equation

$$z_i = \left\{\left[\frac{\exp\,(E_s/RT)}{(1 \quad e^{-\theta/T})^3}\right]\left[1 + n_h \exp\left(\frac{-\,aE_s}{n_h\,RT}\right)\right]\right\}^{N\frac{V_s}{V}} \left\{\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\,\frac{eV}{N}\right]^2\right\}^{N\frac{V-V_s}{V}} \tag{3}$$

where

E_s is the sublimation energy at the melting point ;

θ is the Eistein characteristic temperature at the melting point ;

$n_h = \dfrac{V - V_s}{V_s}$ represents the number of the accessible positions of a molecule outside the equilibrium position ;

V is the molar volume of the liquid ;

V_s is the molar volume of the solid at the melting point ;

a is the parameter depending on the energy allowing a molecule to change from a position to another ;

m is the mass of the metal atom ;

R, N, h and k are the well known universal constants. The same quantity z_i (where $i = 1$ or 2) can be expressed in a reduced form, according to the fundamental hypothesis of the Eyring theory that foresees the coexistence of solid-like and gas-like structures, in the liquid phase. Therefore :

$$z_i = (z_{Si})^{N\frac{V_S}{V}}\,(z_{gi})^{N\frac{V-V_S}{V_S}} \tag{4}$$

where

Z_{s_i} is the partition function of the solid-like molecules of species i;
Z_{g_i} is the partition function of the gas-like molecules of species i.

For a binary system of molten metals, the reduced form of the state sum is:

$$z_{12} = \left[\frac{(X_1+X_2)!}{X_1!\,X_2!}(\overset{*}{Z}_{g1})^{X_1\frac{V-V_S}{V}}(\overset{*}{Z}_{s1})^{X_1\frac{V_S}{V}}(\overset{*}{Z}_{g2})^{X_2\frac{V-V_S}{V}}(\overset{*}{Z}_{s2})^{X_2\frac{V_S}{V}}\right]^N \tag{5}$$

The symbols affected by an asterisk represent the solid-like and gas-like partition functions of the pure liquids where quantities characteristic of the mixture intervene.

We have computed the excess thermodynamic functions of the Na—Rb, K—Rb and Cs—Rb systems, at 384, 423 and 673°K, for which the miscibilities of the components are total throughout the interval of concentrations.[5] The values needed so as to make statistically valuable the excess thermodynamic functions are taken from the available bibliographical sources.[6,7]

The results of the computations are given in tables 1—9. In a few cases, besides the computed values, the existent experimental ones are also mentioned; they are however limited, for all the systems under study, to a simple temperature i.e. 384°K.

Tables 1, 2 and 3 give the values of the excess thermodynamic functions for the sodium-rubidium system.

Table 1

Excess thermodynamic functions for the Na-Rb system at 384°K

X_1 (Na)	H^M (cal/g.at)			G^E_{calc} (cal/g. at)	TS^E_{calc} (cal/g. at)
	calc.	calc.[3]	exp.[4]		
0.220	183	488	169	−116	299
0.358	262	635	250	− 93	355
0.516	308	659	295	−100	408
0.682	297	520	285	−105	402
0.854	198	297	191	− 89	287

---

[5] C. Smithells, "Metals Reference Book", Vol. 1, Butterworth Scientific Publications, London, 1955, p. 405, 424.

[6] J. P. Stone, C. T. Ewing, J. R. Spann, E. W. Stenkuller, D. Williams and R. Miller, *J. Chem. Eng. Data, 11*, 320 (1966).

[7] * * * "Reactor Handbook Engineering". U. S. Atomic Energy Commission, New York, 1955 p. 258.

Table 2

Excess thermodynamic functions for the Na-Rb system at 523°K

$X_{1\,(\mathrm{Na})}$	H^M_{calc}	G^E_{calc}	TS^E_{calc}
	(cal/g. at)		
0.220	163	−163	326
0.358	245	−144	389
0.516	291	−152	443
0.682	276	−153	429
0.854	182	−110	292

Table 3

Excess thermodynamic functions for the Na-Rb system at 673°K

$X_{1(\mathrm{Na})}$	$H^M_{\mathrm{calc.}}$	$G^E_{\mathrm{calc.}}$	$TS^E_{\mathrm{calc.}}$
	(cal. /g.at)		
0.220	157	−210	367
0.358	240	−198	438
0.516	284	−222	506
0.682	268	−209	477
0.854	174	−144	318

Tables 4, 5 and 6 are devoted to the results obtained for the potassium- rubidium system, at the mentioned temperatures and compositions.

Table 4

Excess thermodynamic functions for the K-Rb system at 384°K

$X_{1\,(\mathrm{K})}$	H^M (cal./g.at)			$G^E_{\mathrm{calc.}}$	$TS^E_{\mathrm{calc.}}$
	calc.	calc. [3]	exp. [4]	(cal./g. at)	(cal/g. at)
0.236	23	84	22	−17	40
0.441	29	92	28	−20	49
0.489	30	102	28	−18	48
0.593	34	110	33	−16	50
0.686	27	106	25	−23	50
0.828	20	90	18	−24	44

Table 5

Excess thermodynamic functions for the K-Rb system at 523°K

$X_{1(\mathrm{K})}$	$H^M_{\mathrm{calc.}}$	$G^E_{\mathrm{calc.}}$	$TS^E_{\mathrm{calc.}}$
	(cal./g. at)		
0.236	17	−16	33
0.441	22	−23	45
0.489	26	−22	48
0.593	28	−19	47
0.686	19	−26	45
0.828	15	−25	40

Table 6

Excess thermodynamic functions for the K-Rb system at 637°K

$X_{1(K)}$	H^{M}_{calc}	G^{E}_{calc}	TS^{E}_{calc}
	(cal/g. at.)		
0.236	12	−23	35
0.441	20	−30	50
0.489	22	−27	49
0.593	24	−26	50
0.686	16	−28	44
0.828	12	−19	31

The last group of tables relate to the rubidium-caesium system.

Table 7

Excess thermodynamic functions for the Rb-Cs system at 384°K

$X_{1\,(Rb)}$	H^{M} (cal/ g. at)			$G^{E}_{calc.}$ (cal/g. at)	TS^{E} (cal./g.at)
	calc.	calc. [3]	exp. [4]		
0.218	−16	− 9	−20	−60	76
0.360	−21	−10	−26	−71	92
0.529	−27	−15	−31	−76	103
0.685	−20	−12	−24	−65	85
0.865	−10	− 8	−13	−41	51

Table 8

Excess thermodynamic functions for the Rb-Cs system at 523°K

$X_{1(Rb)}$	$H^{M}_{calc.}$	$G^{E}_{calc.}$	$TS^{E}_{calc.}$
	(cal/g. at)		
0.218	−19	−55	74
0.360	−24	−65	89
0.529	−30	−73	103
0.685	−25	−63	88
0.865	−12	−34	46

Table 9

Excess thermodynamic functions for the Rb-Cs system at 673°K

$X_{1}\,(R_{b})$	$H^{M}_{calc.}$	$G^{E}_{calc.}$	$TS^{E}_{calc.}$
	(cal/g. at)		
0.218	−28	−137	167
0.360	−36	−188	224
0.529	−40	−211	251
0.685	−33	−188	221
0.865	−18	−108	126

Figure 1 bears upon the variation with the composition of the mixture enthalpy of the Na—Rb system, at 384°K. Both the experimental values and the computed ones are given to be compared and show a good concordance.

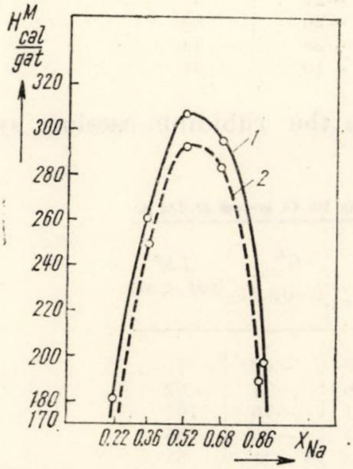


Fig. 1. — Excess thermodynamic functions for the Na—Rb system at 384°K.

1, calc. ; *2*, exp.

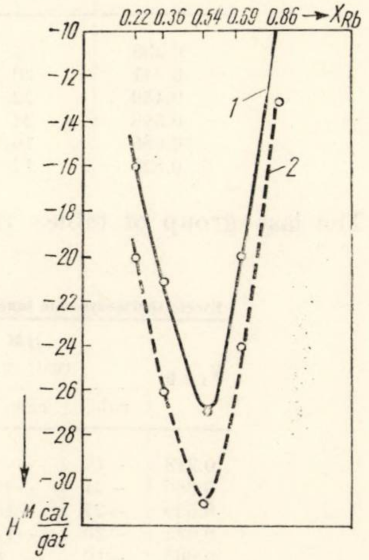


Fig. 2. — Excess thermodynamic functions for the Rb—Cs system at 384°K

1, calc. ; *2*, exp.

The variation with the temperature of the mixture enthalpy of the Rb—Cs system is given by the graphical representation in figure 2.

DISCUSSIONS

The computed data of the mixture enthalpies show an inverse ratio between this quantity and the temperature. The lack of experimental data does not allow to ascertain this conclusion.

The variation with the composition of the mixture enthalpy is represented by a parabola ; for all the systems under study, experimental data, available for $T = 384°K$, follow closely the values obtained by computation.

The Na—Rb and K—Rb systems are characterized by positive, excess enthalpies, while for the Cs—Rb system, these quantities are negative, so that the conclusions of the Yokokawa and Kleppa's experiments are confirmed. The same results provide for a tendency of the positive mixture enthalpy to increase in proportion as the reciprocal positions of the elements in the Mendeleef periodic classification of the latter are farther from each other.

This forecast is ascertained by certain results of our calculation, too : the mixture enthalpy diminishes from the Na—Rb system to the Cs—Rb one. The regularity remarked in this case is also found in the case of the K—Na, K—Rb and K—Cs series, [1] whereas if we consider the mixture, effects in the case of sodium coupled with other alkaline metals the same succession of the mixture enthalpy values is no longer obtained.

In the case of the excess free enthalpy G^E, an anomaly appears in the Na—Rb system, that can be observed at all temperatures, i.e. : when the quantities of rubidium are preponderant in the mixture, the absolute G^E values are higher than expressed by the dependence on the composition, of the excess free enthalpy. Such a deviation was not found in the other systems under study.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2*, 221–234 (1971)

EXPERIMENTAL APPROACH TO THE CHARACTERIZATION OF PRETREATED PLATINUM ELECTRODE SURFACES. III[1]

QUANTITATIVE INVESTIGATION OF THE EFFECT OF PRETREATMENT ON THE ELECTRODE PROCESSES OF THE V(V)/V(IV) AND Fe(III)/Fe(II) SYSTEMS

L. KÉKEDY, F. MAKKAY and M. RUS

Chair of Analytical Chemistry, Babeş-Bolyai University, Cluj
Str. Arany János Nr. 11

Received July 23, 1970

Kinetic data (transfer coefficient, rate constant and standard exchange current density) concerning the influence of electrode pretreatment on the electrochemical reactions of the V(V)/V(IV) and Fe(III)/Fe(II) redox systems are reported.

Qualitative observations concerning the effect of pretreatment on the electrochemical behaviour of the platinum electrodes have been reported earlier (see part II[1]). The pretreatment effects observed have been used to improve constant current bipotentiometric and biamperometric titration curves of V(V) with Fe (II).[2,3] In all cases the electrode pretreatment exerted a significant influence on the rate of the electrochemical reactions involved, enabling us to develop a new indication technique of zero-current bipotentiometry, based on differences in the kinetic parameters of an electrochemical reaction on two differently pretreated platinum indicator electrodes.[4] Although kinetic data concerning the electrochemical behaviour of the V(V)/V(IV) and Fe(III)/Fe(II) redox systems are available,[5,6] except for the work of Davis[7] (couple V(V)—V(IV)) no quantitative studies were made regarding the influence of the pretreatment on the rate of the corresponding electrochemical reactions.

[1] L. Kékedy and F. Makkay, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 605 (1969).

[2] L. Kékedy and F. Makkay, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chemia*, **1969** (2), 95.

[3] L. Kékedy and F. Makkay, *idem*, **1970** (1), 129.

[4] L. Kékedy and F. Makkay, *Talanta*, **16**, 1212 (1969).

[5] N. Tanaka and R. Tamamushi, *Electrochim. Acta*, **9**, 963 (1964).

[6] M. Spiro, *idem*, **9**, 1531 (1964).

[7] D. G. Davis, *Talanta*, **3**, 335 (1960).

EXPERIMENTAL

Kinetic parameters (transfer coefficient, heterogeneous rate constant and standard exchange current density) were evaluated from constant current chronopotentiometric and polarographic data, conventional assemblies being used. The experimental conditions of the chronopotentiometric measurements were those reported in our previous work.[8] A 0.1 mm thick rectangular platinum sheet with an apparent geometric area of 2.1 sq. cm served as working electrode. A rotating wire electrode (1350 rev/min) with an apparent geometric area of 0.23 sq. cm was used in polarographic investigations. The temperature was kept constant at 25 ± 0.1°. Before each experiment the working electrode was suitably pretreated. The pretreatment procedures used, the denomination of the pretreated surfaces obtained, as well as other experimental aspects were the same as in our previous works.[1,8]

RESULTS AND DISCUSSION

Well-formed cathodic chronopotentiograms of V(V)-ions were obtained only on oxidized electrodes.[8] On the very active ignited electrodes (oxidized surface but with the smallest oxide quantity per unit surface area[1]) the ratio $i\tau^{1/2}/C$ (chronopotentiometric constant) was rigorously constant in accordance with Sand's equation, denoting that the electrode process is diffusion-controlled (Table 1).

Table 1

Chronopotentiometric constant values for the reduction of 10^{-3}N V(V) in 1N H_2SO_4 on heated electrode

i μA	τ sec	$i\tau^{1/2}/C$ mA. sec$^{1/2}$. mM^{-1}	i μA	τ sec	$i\tau^{1/2}/C$ mA. sec$^{1/2}$. mM^{-1}
100	96.8	0.98	137	50.0	0.97
100	97.7	0.99	153	40.8	0.98
110	79.6	0.98	153	40.7	0.98
110	79.4	0.98	173	32.0	0.98
137	51.4	0.98	173	32.1	0.98
137	51.2	0,98	197	24.7	0.98
137	51.0	0.98	197	24.7	0.98
137	50.9	0.98	239	16.6	0.97
137	51.4	0.98	239	16.7	0.98

If the quantity of oxide on the electrode surface would increase e.g. by subsequent electrochemical oxidation of a heated electrode, the ratio $i\tau^{1/2}/C$ were no more constant, and increased with increasing current density. However, applying Bard's method[9] to correct chronopotentiometric data for double-layer effects and electrode oxidation (or adsorption), constant values for $i\tau^{1/2}/C$ were obtained (see Table 2) indicating that the former deviation is attributed to the concomitant reduction of the oxide film. According to Bard[9] the corrected Sand equation has the following form:

---

[8] L. Kékedy and F. Makkay, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 739 (1968).

[9] A. J. Bard, *Analyt. Chem.*, **35**, 34 (1963).

$$\frac{i\tau}{C} = \frac{n\mathrm{FAD}^{1/2}\,\pi^{1/2}\,\tau^{1/2}}{2} + \frac{B}{C} \tag{1}$$

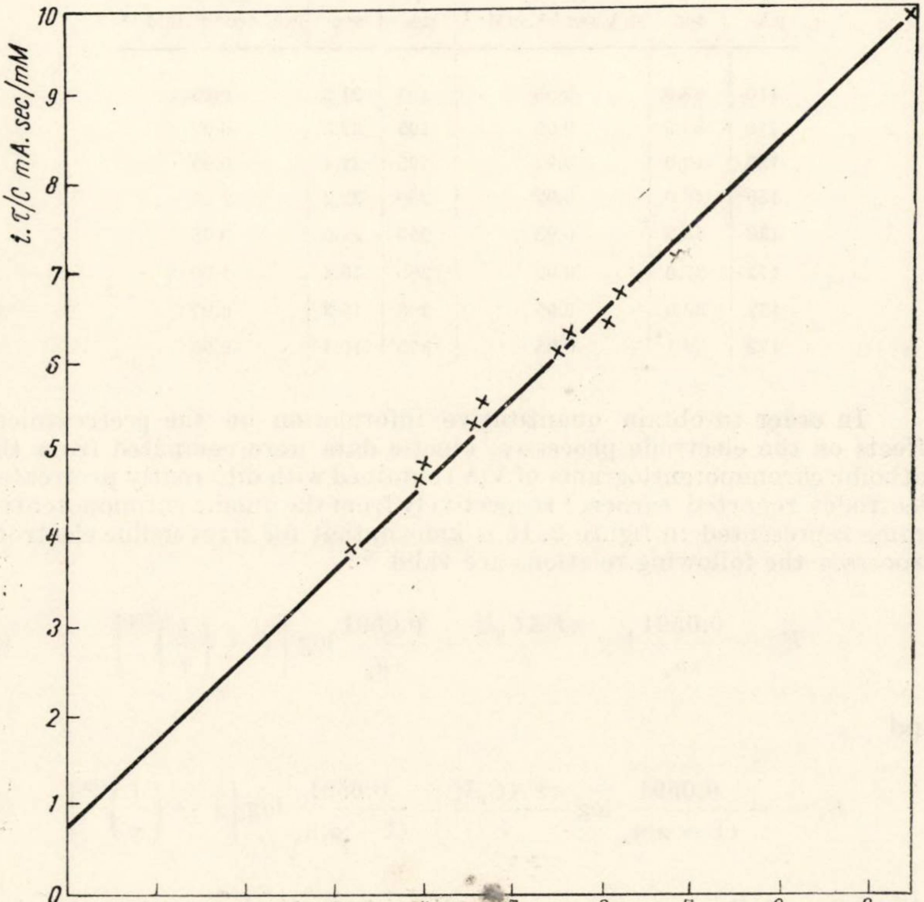


Fig. 1. — Variation of $i\tau/C$ with $\tau^{1/2}$. Reduction of 10^{-3}N V(V) in 1N H_2SO_4. Heated and electrolytically oxidized electrode.

where B is an over-all correction factor, the other terms having the usual meaning. In this way if $i\tau/C$ observed, is plotted against $\tau^{1/2}$ for a particular solution, a straight line results whose intercept equals B/C (Fig. 1, $B/C = 0.80$ mA. sec/mM). Each individual value of $i\tau/C$ can then be corrected by subtracting B/C. Dividing by $\tau^{1/2}$, the true chronopotentiometric constant is obtained (Table 2).

Table 2

Chronopotentiometric constant values for the reduction of 10^{-3} N V(V) in 1N H_2SO_4 on heated and electrolytically oxidized electrode

i μA	τ sec	$i\tau^{1/2}/C$ mA. sec $^{1/2}$.mM^{-1}	i μA	τ sec	$i\tau^{1/2}/C$ mA. sec $^{1/2}$.mM^{-1}
110	89.9	0.96	195	31.3	0.95
110	89.9	0.96	195	32.3	0.97
150	48.0	0.92	195	31.4	0.95
150	48.0	0.92	250	22.2	1.01
150	48.2	0.93	253	21.0	0.98
172	37.6	0.92	295	16.4	1.00
172	39.0	0.95	295	15.8	0.97
172	39.1	0.95	375	10.4	0.96

In order to obtain quantitative information on the pretreatment effects on the electrode processes, kinetic data were computed from the cathodic chronopotentiograms of V(V) obtained with differently pretreated electrodes reported earlier, [8] respectively from the anodic chronopotentiograms represented in figure 2. It is known, that for irreversible electrode processes the following relations are valid [10]:

$$E_c = \frac{0.0591}{\alpha n_a}\log\frac{nFAC_0k_1^0}{i} + \frac{0.0591}{\alpha n_a}\log\left[1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right] \tag{2}$$

and

$$E_a = -\frac{0.0591}{(1-\alpha)n_a}\log\frac{nFAC_Rk_2^0}{i} - \frac{0.0591}{(1-\alpha)n_a}\log\left[1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right] \tag{3}$$

where E_c and E_a represent the cathodic and anodic potentials respectively, k_1^0 and k_2^0 are the formal rate constants (when $E = 0$) of the cathodic and/or the anodic processes respectively, α is the transfer coefficient, n_a the number of electrons involved in the rate determining step. The plots of E *vs.* the log terms of equations (2) and (3) respectively are represented in figure 3.

One can see, that the experimental data yield straight lines denoting the validity of equations (2) and (3), i.e. the electrode reactions studied are irreversible. From the slopes of the lines the values of αn_a

---

[10] P. Delahay and T. Berzins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2486 (1953).

and/or $(1-\alpha)n_a$ can be calculated. At $t = 0$, $E_{t=0} = E_i$. The corresponding values from (2) and (3) are:

$$E_i = \frac{0.0591}{\alpha n_a} \log \frac{nFAC_0k_1^0}{i} \qquad (4)$$

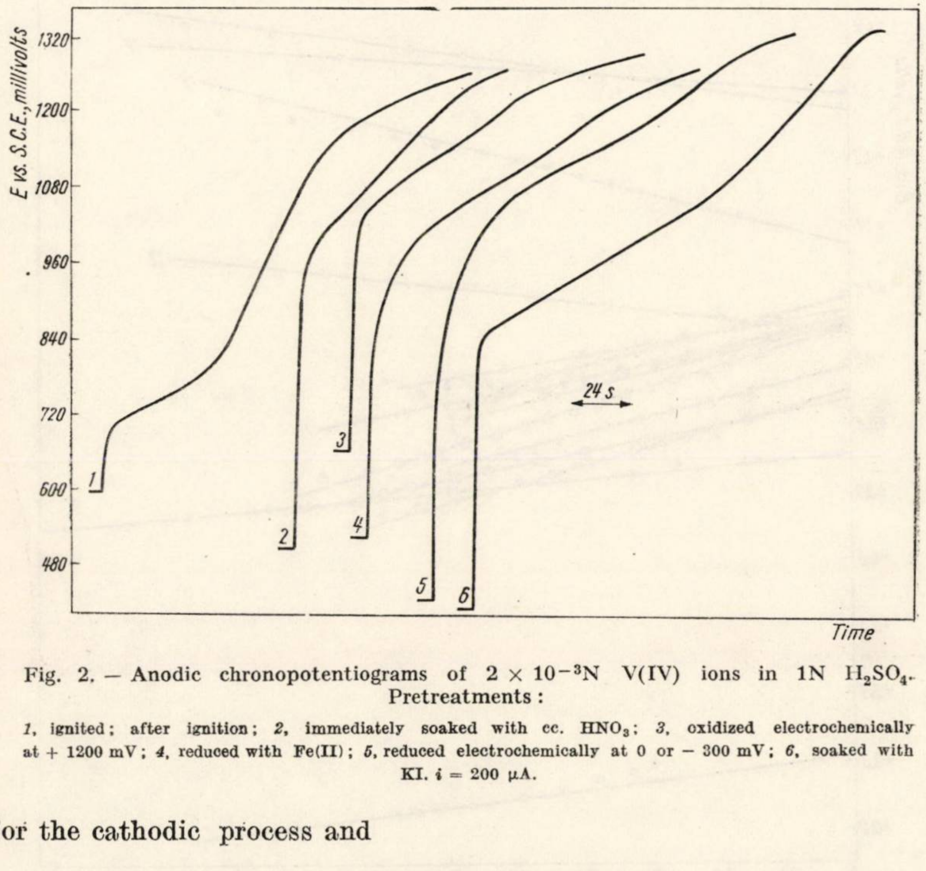


Fig. 2. – Anodic chronopotentiograms of 2×10^{-3}N V(IV) ions in 1N H_2SO_4. Pretreatments:

1, ignited; after ignition; *2*, immediately soaked with cc. HNO_3; *3*, oxidized electrochemically at + 1200 mV; *4*, reduced with Fe(II); *5*, reduced electrochemically at 0 or – 300 mV; *6*, soaked with KI. $i = 200$ μA.

for the cathodic process and

$$E_i = -\frac{0.0591}{(1-\alpha)n_a} \log \frac{nFAC_Rk_2^0}{i} \qquad (5)$$

for the anodic process respectively. Using E_i values taken as the intercepts of the lines in figure 3, from (4) and (5), k_1^0 and k_2^0 can be calculated.

The system being highly irreversible on all surfaces investigated, equilibrium potentials were not obtained and the estimation of the standard rate constant (k_s) was meaningless.

The kinetic parameters obtained are tabulated in table 3. Only heated electrodes exhibited useful chronopotentiograms for calculation purposes. On bare or reduced surfaces the chronopotentiograms were poorly shaped.

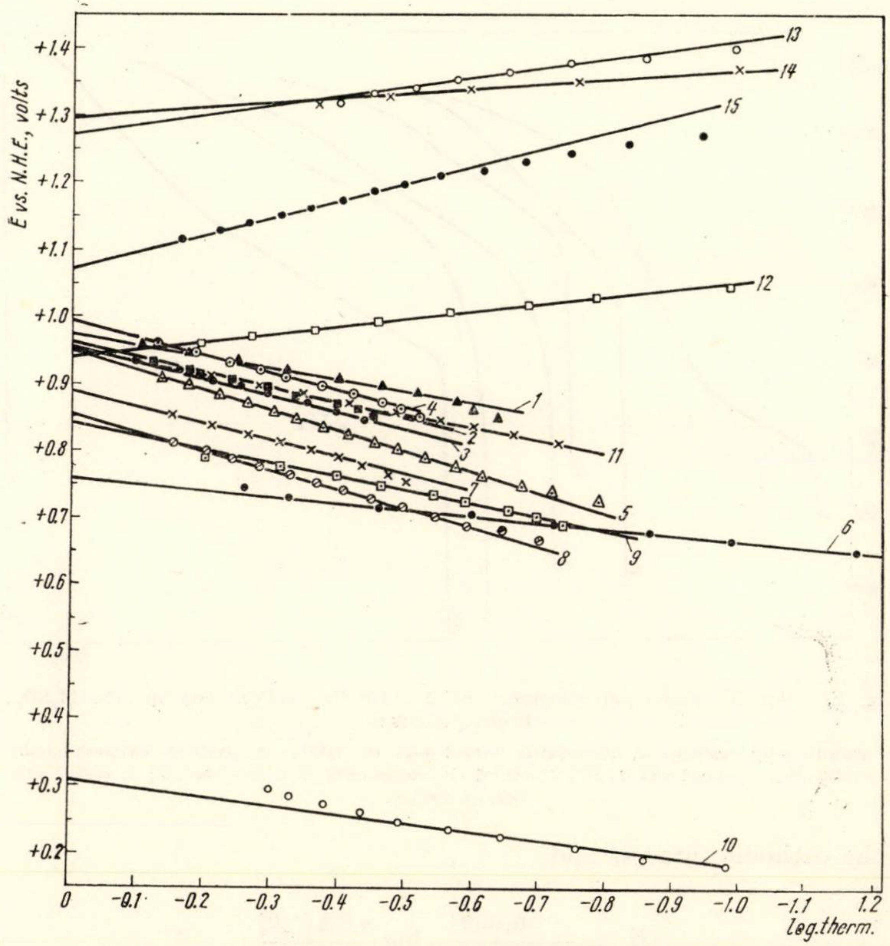


Fig. 3. — Plots of E *vs.* the log terms of equations (2) and (3). Reduction of V(V) (lines 1—11) and oxidation of V(IV) respectively (lines 12—15) on differently pretreated platinum electrodes. Chronopotentiometric data. Pretreatments, see in the 2nd column of table 3.

Table 3 illustrates the influence of the subsequent treatment of heated electrodes on the rate of the electrochemical reactions concerned. Heating and subsequent excessive anodization of the electrode (No 6) seems to ensure the highest rate for the reduction of V(V). On heated electrode and/or on dipped (till hot) in cc. HNO_3 (No 1,11,2) the same rate

Table 3

Kinetic parameters of the reduction of V(V) and oxidation of V(IV) respectively on pretreated platinum working electrodes computed from chronopotentiometric data

No identical with that in fig. 3.	Pretreatment	E_i volts (vs. N.H.E.)	αn_a	$\log k_1$
Reduction of 10^{-3}N V(V) in 1N H_2SO_4 :				
1	Ignited	0.975	0.345	2.561
2	Ignited + oxidized with cc. HNO_3	0.959	0.271	1.267
3	Ignited + oxidized with H_2CrO_4	0.959	0.235	0.682
4	Ignited + oxidized with $KMnO_4$	0.993	0.227	0.683
5	Ignited + oxidized at +1.2 V	0.950	0.195	0.003
6	Ignited + oxidized at +1.5 V	0.759	0.648	5.191
7	Ignited + reduced with Fe(II)	0.886	0.240	0.467
8	Ignited + reduced at 0 V	0.854	0.211	−0.082
9	Ignited + reduced at −0.3 V	0.845	0.295	1.087
10	Ignited + soaked with KI	0.310	0.475	−0.645
11	Ignited + soaked immed. with HNO_3	0.949	0.315	1.927
			$(1-\alpha)n_a$	$\log k_2^0$
Oxidation of 2.10^{-3}N V(IV) in 1N H_2SO_4 :				
12	Ignited	0.940	0.519	−11.562
13	Ignited + reduced at 0 V	1.278	0.440	−12.822
14	Ignited + oxidized at + 1.2 V	1.300	0.867	−22.378
15	Ignited + soaked with KI	1.070	0.256	− 7.942

was smaller. On reduced surface without H_2 coverage (No 8) the rate was smaller than on surfaces possibly covered with H_2 (reduction at − 0.3 V, No 9). The adsorbed Fe^{2+} ions seem to increase the rate of the electrochemical process, the adsorption of the I^- ions yielding passivated surfaces (No 10). In accordance with our qualitative findings, the rate of the anodic oxidation of the V(IV) ions was considerably less on all the surfaces investigated (No 12 − 15).

In order to investigate quantitatively the effect of other pretreatments, too, both the V(V)/V(IV) and the Fe(III)/Fe(II) systems were further studied polarographically. The effect of the pretreatment is qualitatively illustrated by the respective polarograms represented in figures 4 and 5.

Well-formed reduction waves for V(V) were obtained only in oxidized electrodes, on bare surfaces (with adsorbed I^- ions) the electrode process was completely inhibited. The height of the reduction waves was proportional to the quantity of the oxide on the electrode surface, suggesting again that these waves correspond to the simultaneous reduction of V(V) and of the oxide film. Anodic oxidation waves of V(IV) were obtained only on heated surfaces (curve 5, Fig. 4). On reduced or oxidized surfaces the waves were screened by the simultaneous evolution of oxygen.

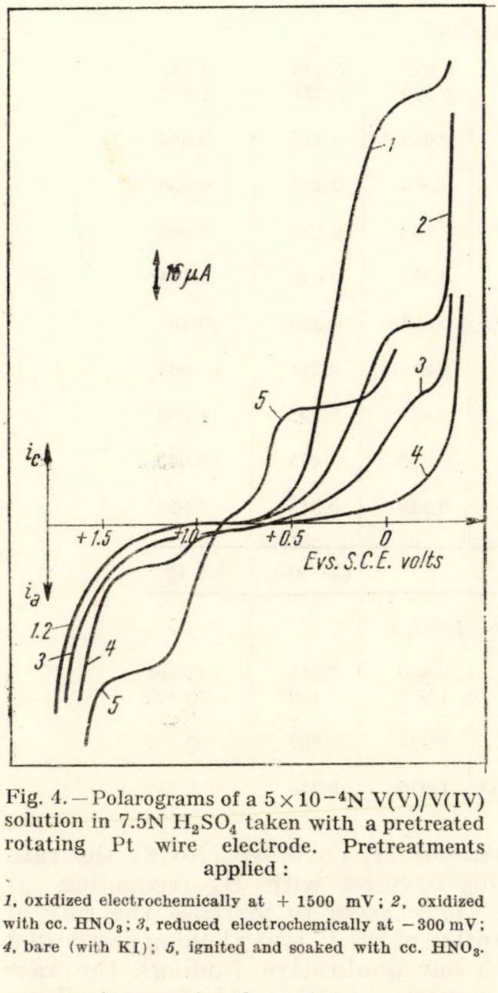


Fig. 4. — Polarograms of a 5×10^{-4}N V(V)/V(IV) solution in 7.5N H_2SO_4 taken with a pretreated rotating Pt wire electrode. Pretreatments applied :

1, oxidized electrochemically at + 1500 mV ; *2*, oxidized with cc. HNO_3 ; *3*, reduced electrochemically at − 300 mV ; *4*, bare (with KI) ; *5*, ignited and soaked with cc. HNO_3.

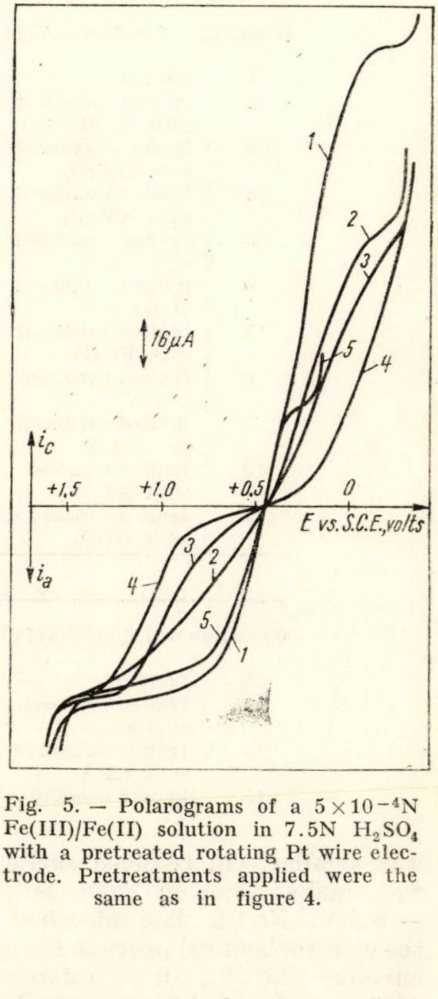


Fig. 5. — Polarograms of a 5×10^{-4}N Fe(III)/Fe(II) solution in 7.5N H_2SO_4 with a pretreated rotating Pt wire electrode. Pretreatments applied were the same as in figure 4.

Analogous conclusions are valid for the Fe(III)/Fe(II) system. Well-formed reduction waves for the Fe(III)-ions were obtained only on oxidized surfaces. On bare surfaces the system appears irreversible, exhibiting the greatest reversibility on ignited ones.

These qualitative statements on the reversibility of the systems, observed polarographically, were corroborated by the corresponding kinetic data.

Using the well-known expressions for irreversible polarographic waves

$$E_c = E_{1/2} - \frac{0.0591}{\alpha n_a} \log \frac{i}{i_d - i} \tag{6}$$

and

$$E_a = E_{1/2} + \frac{0.0591}{(1 - \alpha) n_a} \log \frac{i}{i_d - i} \tag{7}$$

respectively, with $E_{1/2}$ values :

$$E_{1/2(c)} = \frac{0.0591}{\alpha n_a} \log \frac{k_1^0 \, \delta}{D_0} \tag{8}$$

and

$$E_{1/2(a)} = \frac{0.0591}{(1 - \alpha) n_a} \log \frac{D_R}{k_2^0 \, \delta} \tag{9}$$

(δ is the thickness of the Nernst diffusion layer), αn_a and $E_{1/2}$ can be calculated from the plots of E *vs.* the logarithmic terms of equations (6) and (7) respectively. These plots give straight lines, denoting that irreversible interpretation can be applied. The slopes of the lines are equal with αn_a or $(1 - \alpha) n_a$, respectively the intercepts with $E_{1/2}$ (Figs. 6 and 7).

Taking $\delta = 10^{-3}$ cm and $D_0 = D_R = 10^{-5}$ cm. sec^{-1}, k_1^0 and k_2^0 could be calculated using equations (8) and (9). The kinetic data for the V(V)/V(IV) system are summarized in table 4.

One can observe again the great enhancing effect of ignition on the rate of cathodic process.

Plots of E *vs.* the log terms of equations (6) and (7) for the Fe(III)/Fe(II) system are represented in figure 7.

Kinetic data for the Fe(III)/Fe(II) redox system calculated as above, are summarized in table 5.

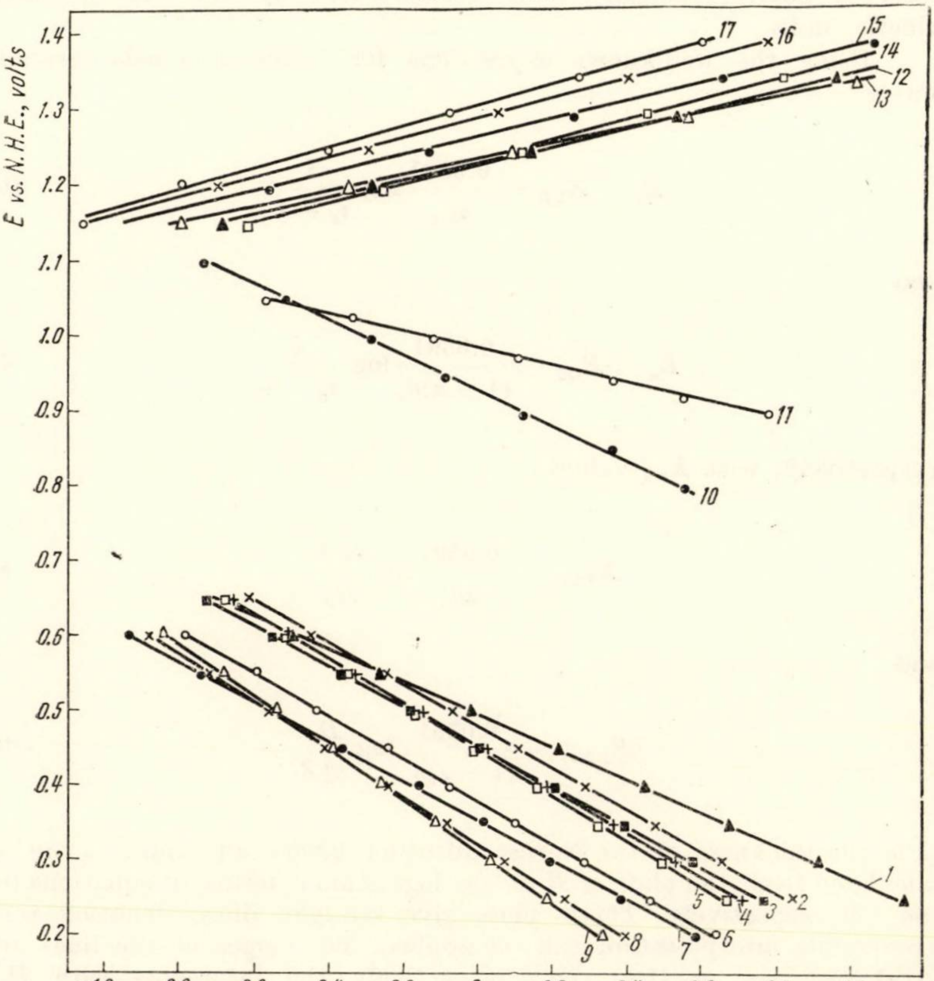


Fig. 6. — Plots of E *vs.* the log terms in equations (6) and (7). Reduction of V(V) (lines 1—11) and oxidation of V(IV) (lines 12—17) on differently pretreated rotating Pt wire electrodes. Polarographic data. Numbering of lines and pretreatments are identical with those in table 4.

Inspection of figure 5 suggests that in the case of Fe(III)/Fe(II) redox system a real equilibrium potential was established on most of the surfaces investigated, corresponding to $E_{eq} = 0.710$ V *vs.* N.H.E., enabling us to attempt the calculation of the heterogeneous standard rate

Table 4

Kinetic parameters of the reduction of V(V) and oxidation of V(IV) respectively (5×10^{-3} N in 7.5N H_2SO_4) computed from polarographic data. Pretreated rotating platinum electrodes

No identical with that in fig. 6.	Pretreatment	$E_{1/2}$ volts (vs. N.H.E.)	αn_a	$\log k_1^0$
	Reduction of V(V)			
1	Oxidized electrolytically at +1.5 V	0.496	0.271	0.274
2	Oxidized with $KMnO_4$	0.480	0.213	−0.270
3	Oxidized electrolytically at +1.2 V	0.453	0.219	−0.321
4	Oxidized with H_2CrO_4	0.456	0.203	−0.434
5	Oxidized with HNO_3	0.448	0.198	−0.499
6	Reduced electrolytically at 0 V	0.380	0.210	−0.650
7	Reduced with Fe(II)	0.356	0.226	−0.639
8	Reduced electrolytically at −0.2 V	0.321	0.185	−0.995
9	Reduced electrolytically at −0.3 V	0.312	0.173	−1.085
10	Ignited	0.930	0.252	1.965
11	Ignited+immediately dipped in cc. HNO_3	0.987	0.528	6.818
			$(1-\alpha)n_a$	$\log k_2^0$
	Oxidation of V(IV)			
12	Ignited	1.235	0.473	−11.884
13	Ignited+immediately dipped in cc. HNO_3	1.240	0.529	−13.099
14	Ignited+soaked with KI	1.237	0.426	−10.916
15	Ignited+oxidized electrolytically at +1.5 V	1.270	0.473	−12.164
16	Ignited+oxidized electrolytically at +1.2 V	1.295	0.430	−11.422
17	Ignited+reduced electrolytically at 0 V	1.313	0.405	−10.998

constant and the values of the corresponding standard exchange current densities using the known expressions :

$$k_s = \frac{i}{nFAC_0} 10^{\frac{\alpha n_a}{0.059}(E_{1/2} - E_{eq})} \tag{10}$$

or

$$k_s = \frac{i}{nFAC_R} 10^{\frac{(1-\alpha)n_a}{0.059}(E_{eq} - E_{1/2})} \tag{11}$$

and for the standard exchange current density [6]:

$$i_{00} = nFk_s/1000 \tag{12}$$

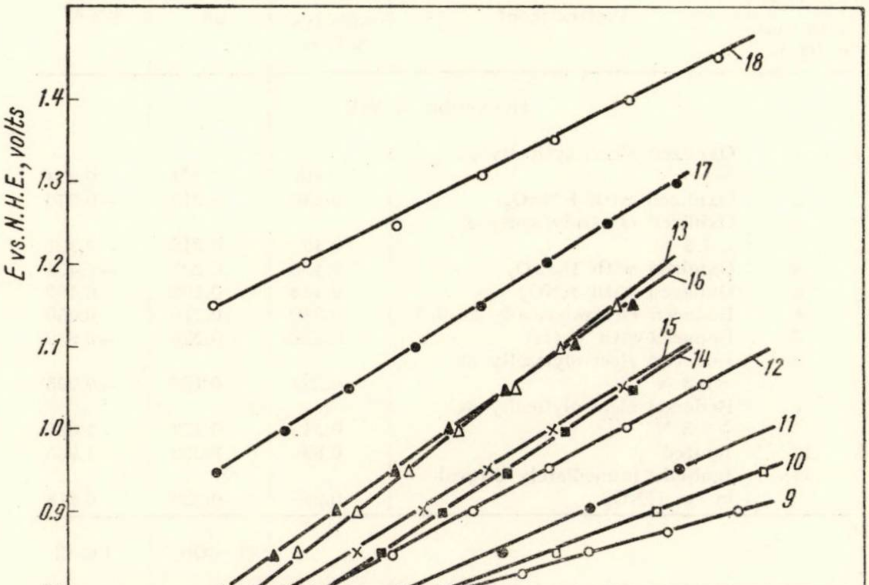


Fig. 7. — Plots of *E vs.* the log terms in equations (6) and (7). Reduction of Fe(III) (lines 1—8) and oxidation of Fe(II) (lines 9—18) on differently pretreated rotating Pt wire electrodes. Polarographic data. Numbering of lines and pretreatments identical with those in table 5.

The corresponding values obtained for the cathodic and the anodic processes respectively on different surfaces are summarized in table **6.**

Table 5

Kinetic parameters of the reduction of Fe(III) and oxidation of Fe(II) respectively (5×10^{-4} N solution in 7.5 N H_2SO_4) computed from polarographic data. Pretreated rotating platinum electrodes

No identical with that in fig. 7	Pretreatment	$E_{1/2}$ volts (vs. N.H.E.)	$\alpha\, n_a$	$\log k_1^0$
	Reduction of Fe(III)			
1	Oxidized electr. at + 1.5 V	0.476	0.283	0.279
	Oxidized electr. at + 1.2 V	0.448	0.231	−0.249
2	Oxidized with $KMnO_4$	0.470	0.243	−0.067
3	Oxidized with H_2CrO_4	0.463	0.236	−0.151
4	Oxidized with HNO_3	0.445	0.252	−0.103
5	Reduced electr. at −0.3 V	0.417	0.265	−0.130
	Reduced electr. at −0.2 V	0.441	0.251	−0.127
6	Reduced with Fe(II)	0.405	0.248	−0.300
7	Reduced electr. at 0 V	0.423	0.235	−0.318
8	Ignited	0.660	0.893	7.972
			$(1-\alpha)\, n_a$	$\log k_2^0$
	Oxidation of Fe(II)			
9	Ignited	0.812	0.420	−7.701
10	Oxidized electr. at +1.5 V	0.818	0.314	−6.346
	Oxidized electr. at +1.2 V	0.945	0.304	−6.861
11	Oxidized with $KMnO_4$	0.843	0.220	−5.138
12	Oxidized with H_2CrO_4	0.905	0.219	−5.353
13	Oxidized with HNO_3	1.200	0.149	−5.025
14	Reduced with Fe(II)	0.930	0.179	−4.817
15	Reduced electr. at 0 V	0.945	0.194	−5.102
16	Reduced electr. at −0.2 V	1.025	0.169	−4.931
17	Reduced electr. at −0.3 V	1.150	0.188	−5.658
18	Soaked with KI (bare)	1.306	0.235	−7.193

Table 6

Standard rate constants and standard exchange current density values for the $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ reaction on differently pretreated platinum surfaces

N°	Pretreatment	k_s cm. sec^{-1}			i_{00} A.cm^{-2}
		from eq. (12)	from eq. (11)	mean	
1	Oxidized electrolytically at +1.5 V	7.6×10^{-4}	2.7×10^{-3}	—	—
2	Oxidized electrolytically at +1.2 V	9.5×10^{-4}	6.2×10^{-4}	7.9×10^{-4}	0.08
3	Oxidized with $KMnO_4$	1.0×10^{-3}	3.2×10^{-3}	2.1×10^{-3}	0.20
4	Oxidized with H_2CrO_4	1.0×10^{-3}	1.9×10^{-3}	1.5×10^{-3}	0.14
5	Oxidized with HNO_3	7.4×10^{-4}	5.8×10^{-4}	6.6×10^{-4}	0.06
6	Reduced electrolytically at −0.3 V	4.8×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.4×10^{-4}	0.04
7	Reduced electrolytically at −0.2 V	7.2×10^{-4}	1.3×10^{-3}	—	—
8	Reduced electrolytically at 0 V	7.2×10^{-4}	1.7×10^{-3}	—	—
9	Reduced with Fe(II)	5.2×10^{-4}	2.2×10^{-3}	—	—
10	Ignited	1.8×10^{-3}	1.9×10^{-3}	1.8×10^{-3}	0.17

One can see, that in the cases of nos. 1, 7, 8 and 9 respectively, at the E_{eq} considered, no real equilibrium was established, therefore the corresponding k_s values were discarded. In accordance with earlier statements, oxidized surfaces ensure higher exchange current densities favouring the rapid establishment of equilibrium.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 235–238 (1971)

HETEROPOLYWOLFRAMATE MIT ZWEI HETEROATOMEN (U^{4+} und Th^{4+}). I

SYNTHESE DES NATRIUMSALZES, DER ENTSPRECHENDEN SÄURE UND BESTIMMUNG IHRER BASIZITÄT

RALUCA RIPAN und A. BOTAR

aus dem Chemischen Institut, str. Donath 59–65, Cluj

Eingegangen am 20. Juli 1970

Es wurde eine neue Gruppe von Heteropolywolframaten mit zwei Heteroatomen der allgemeinen Formel $Me^{I}_{6}[UThW_{18}O_{61}].xH_2O$ dargestellt, wo $Me^{I} = Na^{+}$, K^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}, NH_4^{+}, Tl^{+} etc. Das Natriumsalz wurde sowohl chemisch und thermogravimetrisch analysiert als auch auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Die Säure $H_6[UThW_{18}O_{61}]$ wurde in wäßriger Lösung dargestellt und ihre Basizität durch konduktometrische Titration mit Thallium (I)-acetat bestimmt. Der Wert der Basizität wurde gleich sechs gefunden, ist also mit dem der Alkalisalze identisch.

Die Entdeckungen neuer Heteropolyverbindungen mit zwei bzw. drei Metallionen im Heteropolyanion haben der Entwicklung der Chemie dieser Verbindungen neuen Antrieb gegeben. [1–14] Unsere Untersuchungen richteten sich auf Heteropolywolframate mit zwei Heteroatomen (deren

---

[1] L. C. W. Baker, V. Simmons-Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fand und L. L. Koh, Proceedings 9th I.C.C.C., St. Moritz–Schweiz, Sept. 1966, 1 Fri 6, S. 421.

[2] V. E. Simmons und L. C. W. Baker, Proceedings 7th I.C.C.C., Stockholm und Upsala – Schweden, 1966, 4D6, S. 195.

[3] L. C. W. Baker, V. Simmons-Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang und L. L. Koh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2329 (1966).

[4] T. J. R. Weakley und S. A. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2935 (1967).

[5] S.A. Malik und T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc.*, (A), **1968**, 2647.

[6] S.A. Malik und T.J.R. Weakley, *Chem. Commun.*, **1967**, 1094.

[7] P. Elias, *Diss. Abstr. B.*, **29**, 923 (1968).

[8] R. Ripan und M. Puşcaşiu, *Z. anorg. Chem.*, **358**, 82 (1968).

[9] M. Puşcaşiu, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **182**, 634 (1968).

[10] Tourné, *Compt. rend.*, **266**, 702 (1968).

[11] C. Tourné und G. Tourné, *Compt. rend.*, **266**, 1363 (1968).

[12] C. Tourné und G. Tourné, *Bull. Soc. chim. France*, **1969**, 1124.

[13] M. Petit und R. Massart, *Compt. rend.*, **268**, 1860 (1969).

[14] R. Ripan, A. Duca, M. Puşcaşiu und D. Stănescu, Proceedings XXth I.U.P.A.C., Moskau, 1965, D26, S. 68.

eines jeweils U^{IV} war) und führten zur Darstellung einer neuen Gruppe von Heteropolywolframaten der Allgemeinformel $\mathrm{Me}^{\mathrm{I}}_{6}\,[\mathrm{UThW}_{18}\mathrm{O}_{61}].x\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ wo $\mathrm{Me}^{\mathrm{I}} = \mathrm{Na}^+, \mathrm{K}^+, \mathrm{Rb}^+, \mathrm{Cs}^+, \mathrm{NH}_4^+$, etc. ist. Das Natriumsalz wurde in Form dunkelbrauner Makrokristalle mit gut ausgebildeten Flächen isoliert, welche in Wasser leicht löslich waren.

In der Fachliteratur wird die Existenz von Heteropolyanionen des Typs $[\mathrm{X}_2\mathrm{W}_{18}\mathrm{O}_{62}]^{q-}$ und $[\mathrm{X}_2\mathrm{ZW}_{17}\mathrm{O}_{61}]^{(q+4)-}$ angeführt, wo $\mathrm{X} = \mathrm{P}$ oder As [10-14] ist.Heteropolyanionen des Typs $[\mathrm{X}_2\mathrm{ZW}_{17}\,\mathrm{O}_{61}]^{(q+4)-}$ bilden sich durch teilweisen Abbau der Anionen des Typs $[\mathrm{X}_2'\,\mathrm{W}_{18}\,\mathrm{O}_{61}]^{q-}$ bei Gegenwart von Ionen der Elemente Z welche zu Hexakoordination befähigt sind. Auch weisen die Anionen des Typs $[\mathrm{X}_2\mathrm{W}_{18}\mathrm{O}_{62}]^{q-}$ eine der Keggin-Struktur ähnliche Konfiguration auf. [15]

Die Synthese des Heteropolywolframates mit zwei Heteroatomen (U^{4+} und Th^{4+}) erfolgte nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Heteropolywolframate. Zur Bestimmung des günstigsten Bildungs- und Stabilitätsbereiches wurde die Reaktion zwischen dem Ion WO_4^{2-} und den Ionen $\mathrm{U}^{4+} + \mathrm{Th}^{4+}$ photokolorimetrisch und durch Papierelektrophorese untersucht. Es zeigte sich, daß der pH-Bereich, in welchem sich dieses Heteropolyanion bildet, zwischen $\mathrm{pH} = 3-6$ liegt und daß sich der günstigste bei $\mathrm{pH} = 4-5$ befindet.

Die Gegenwart der beiden Metallionen im Heteropolyanion wurde mittels Fällungsreaktionen, Ionenaustauschreaktionen und Papierelektrophorese nachgewiesen. Durch Papierchromatographie in Elektrolyten (gesättigte NaCl-Lösung) und Wasser wurde gezeigt, daß es sich um ein einheitliches Produkt und nicht um ein Gemenge von Heteropolywolframaten handelt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Synthese des $\mathrm{Na}_6[\mathrm{UTh\,W}_{18}\,\mathrm{O}_{61}]\,.\,55\mathrm{H}_2\mathrm{O}$

50 g $\mathrm{Na}_2\mathrm{WO}_4.2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ wurden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und mittels Eisessig wird das pH der Lösung auf den Wert 6—6,5 eingestellt. Es wird eine Lösung welche 4 g $\mathrm{Th\,(NO_3)_4.5H_2O}$ und 4 g $\mathrm{UO_2SO_4.3H_2O}$ enthält vorbereitet (U^{6+} wurde an einer Säule von Zinkamalgam zu U^{4+} reduziert [16]). Die U^{4+} — + Th^{4+}-Ionen enthaltende Lösung wird tropfenweise unter heftigem Umrühren in die kochende Natriumwolframatlösung eingetragen. Die dunkelbraune Lösung ($\mathrm{pH} = 4{,}5$) wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und vom unlöslichen Produkt abfiltriert. Die auf diese Weise erhaltene Lösung scheidet mit der Zeit dunkelbraune Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen aus. Ausbeute : 75 % d. Th.

Das so erhaltene Produkt wurde dreimal aus destilliertem Wasser ($\mathrm{pH} = 5$) umkristallisiert und die dabei erhaltenen Makrokristalle nach 5stündigem Stehen an der Luft chemisch analysiert. Die chemische Analyse erfolgte wie im Falle des U(IV)-Heteropolywolframates. [17] Die Trennung des Urans von Thorium erfolgte mittels Hydroxylamin, welches in ammoniakalischem Medium mit U (VI) stabile, lösliche Komplexe bildet, während Thorium als $\mathrm{Th\,(OH)_4}$

---

[15] B. Dawson, *Acta, Cryst.*, **6**, 113 (1953).

[16] C. W. Sill und H. E. Peterson, *Analyt. Chem.*, **24**, 1175 (1952).

[17] R. Ripan und A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1529 (1970).

ausfällt. [18] Thorium wurde durch Fällung als Thoriumhydroxid dosiert und zu ThO_2 kalziniert.[19] Der Wassergehalt wurde thermogravimetrisch bestimmt. Das Thermogramm ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Die analytischen Berechnungen zeigen folgende chemische Zusammensetzung: Na_6 $[UThW_{18}O_{61}]$. $55H_2O$

Gef.: U 3,84 ;4,03 ; W 55,30 ; Na 2,31 ; H_2O 15,89%

Ber.: U 4,04 ; Th 3,94 ; W 56,24 ; Na 2,34 ; H_2O 16,82%

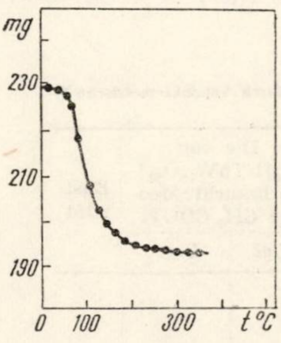


Abb.1. — Thermogravimetrische Kurve des $Na_6[UThW_{18}O_{61}] \cdot 55H_2O$.

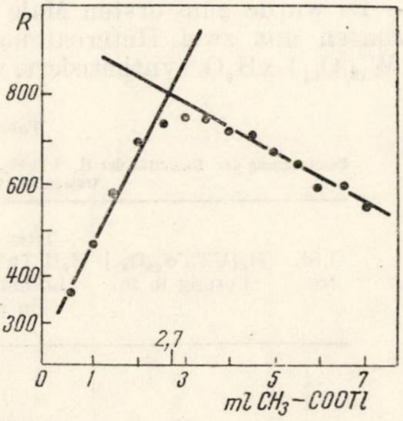


Abb. 2. — Konduktometrische Titration einer $H_6[UThW_{18}O_{61}]$ - Lösung mittels einer $CH_3-COOTl$-Lösung.

2. Synthese, Analyse und Basizitätsbestimmung der Heteropolysäure $H_6[UThW_{18}O_{61}]$

Die Säure H^6 $[UThW_{18}O_{61}]$ wurde in wäßriger Lösung chromatographisch aus der wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes erhalten. [3,18,19] In kristallinem Zustand konnte sie noch nicht dargestellt werden.

Es werden 0,7004 g $Na_6[UThW_{18}O_{61}].55H_2O$ abgewogen, in Wasser gelöst und die erhaltene Lösung durch eine Säule mit Ionenaustauscher Amberlyte IR—120, Form H, geschickt. Der Ionenaustausch findet quantitativ statt, da die erhaltene Lösung am Flammphotometer eine für Natrium negative Reaktion anzeigt. Zum Schluß wird die Säule mit destilliertem Wasser gewaschen und die Säurelösung im Meßkolben auf 50 ml gebracht. Die chemische Elementaranalyse der erhaltenen Heteropolysäure zeigt für das Verhältnis U : Th : W einen Wert von 1 :1 :18 an, denselben also der bei der chemischen Analyse ihres Natriumsalzes gefunden wurde.

Die Basizität wurde durch konduktometrische Titration mit Thallium(I)-acetat vom $T = 0{,}006564$ g $CH_3-COOTl$/ml bestimmt. Die Änderungen des elektrischen Widerstandes der Heteropolysäurelösung in Abhänigigkeit von der ml-Anzahl der eingetragenen Thallium (I)-acetatlösung ist aus Abb. 2 ersichtlich.

---

[18] F. Hecht und E. Kroupa, *Z. analyt. Chim.*, **102**, 81 (1935).

[19] T. Dupis und C. Duval, *Analyt. Chim. Acta*, **3**, 589 (1949).

Die erhaltenen experimentellen Befunde ergeben für die Basizität der Heteropolysäure den Wert 6, wie dies aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

Die Bestimmung der Basizität der Heteropolysäure H_6 $[UThW_{18}O_{61}]$ durch konduktometrische Titration mit einer Natriumhydroxidlösung liefert wegen teilweiser Zersetzung des Heteropolyanions keine genauen Daten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

— Es wurde zum ersten Male eine neue Gruppe von Heteropolywolframaten mit zwei Heteroatomen von der Allgemeinformel Me^I_6 $[UTh\ W_{18}\ O_{61}]\cdot xH_2O$ synthetisiert, wo $Me^I = Na^+$, K^+, Cs^+ usw.

Tabelle 1

Bestimmung der Basizität der H_6 $[UThW_{18}O_{61}]$ - Säure durch konduktometrische Titration mit CH_3 -COOTl

Lfd. Nr.	$H_6[UThW_{18}O_{61}]$-Lösung in ml	Titer der $H_6[UThW_{18}O_{61}]$-Lösungsäure in g/ml	Die von $H_6[UThW_{18}O_{61}]$-verbrauchte Menge CH_3 COOTl		Basizität
			Gef.	Ber.	
1	5	0,01136	0,0188	0,0181	6
2	5				
3	5				
4	5				
5	5				

— Die entsprechende Heteropolysäure wurde in wäßriger Lösung dargestellt, ihre Basizität mittels konduktometrischer Titrationen mit Thallium (I)-acetat bestimmt und gleich 6 gefunden — identisch mit der ihrer Alkalisalze.

— Die chemische Elementaranalyse des Natriumsalzes und der wäßrigen Lösung der Heteropolysäure ergeben für das Verhältnis U: Th :W den Wert 1 : 1 : 18.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 239–243 (1971)

HETEROPOLYWOLFRAMATE MIT ZWEI HETEROATOMEN (U^{4+} und Th^{4+}). II[1]

PHOTOKOLORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BILDUNG DES $[UThW_{18}O_{61}]^{6-}$ IN ABHÄNGIGKEIT VON pH, TEMPERATUR UND ZEIT

A. BOTAR und RALUCA RIPAN

aus dem Chemischen Institut, str. Donath 59–65, Cluj

Eingegangen am 20. Juli 1970

Photokolorimetrisch wurde der pH-Bereich und die optimale Ausbeute der Bildung von $[UThW_{18}O_{61}]^{6-}$ im Laufe der Reaktion zwischen Natriumwolframat und U^{4+}- und Th^{4+}-Ionen in Abhängigkeit von pH, Temperatur und Zeit, bestimmt. Die optimale Ausbeute erhält man bei Anwendung einer Natriumwolframatlösung von pH 4–5.

In einer früheren Arbeit[1] wurden die Darstellungsmethode und einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Heteropolywolframate mit zwei Heteroatomen (U^{4+} und Th^{4+}) der Gesamtformel : $Na_6\,[UThW_{18}O_{61}]\,.xH_2O$ beschrieben.

In vorliegender Arbeit wird der pH-Bereich und die optimale Ausbeute der Bildung von $[UThW_{18}\,O_{61}]^{6-}$ in Abhängigkeit von pH, Temperatur und Zeit durch die photokolorimetrische Untersuchung der Reaktion zwischen Natriumwoframat und U^{4+}- und Th^{4+}- Ionen bestimmt.

Durch Versetzen einer Wolframatlösung (verschiedener pH-Werte) mit steigenden Mengen einer Lösung, die U^{4+}- und Th^{4+}- Ionen enthält, entsteht das Heteropolyanion $[UThW_{18}\,O_{61}]^{6-}$ von dunkelbrauner Farbe, demnach nimmt die Extinktion der Lösung zu. Wenn das gesamte Natriumwolframat für die Bildung der $[UThW_{18}O_{61}]^{6-}$ verbraucht worden ist-, reagieren die U^{4+}- und Th^{4+}-Ionen mit dem letzten, es bildet sich ein Niederschlag und die Extinktion der Lösung fällt ab.

Durch die graphische Darstellung der Extinktionsvariation der Lösung in Abhängigkeit von der U^{4+}- und Th^{4+}-Menge, die einer bekannten Menge Natriumwolframat zugesetzt wird, bestimmt man die U^{4+}- und Th^{4+} - Menge, die vom Natriumwolframat für die Bildung von $[UThW_{18}\,O_{61}]^{6-}$ verbraucht wird, und demnach die Reaktionsausbeute.

---

[1] I. Mitt. : R. Ripan und A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 235 (1971)

EXPERIMENTELLES

Die Arbeitsmethode ist die gleiche wie bei der photokolorimetrischen Untersuchung der Reaktion zwischen Natriumwolframat und U (IV).[2] Man löst 20,5 g $Na_2WO_4.2H_2O$ in 400—450 ml Wasser. Es entsteht eine Lösung, deren pH mit CH_3 - COOH auf die Werte 2,3,4,...7 gebracht wird. Man füllt bis auf 500 ml auf. Der Titer der auf diese Weise erhaltenen Lösung beträgt 0,0228. Die U^{4+}- und Th^{4+}- Ionen enthaltende Lösung wird hergestellt, indem 4,2 g Th $(NO_3)_4.5H_2O$ und 3,2 g $UO_2SO_4.3H_2O$ (U^6 wird zu U^{4+} reduziert [3]) in Wasser gelöst und bis auf 200 ml aufgefüllt wird. Man erhält eine Lösung mit $T_U = 0{,}00843$ bzw. $T_{Th} = 0{,}00854$.

Der Natriumwolframatlösung mit den pH-Werten 2,3,4,...7, wurden 10 ml Proben entnommen, denen steigende Mengen U^{4+}- und Th^{4+}- Ionen zugegeben wurden. Die Gemische werden gut geschüttelt, die pH-Werte der Lösungen auf die Ausgangswerte 2,3,4,...7 gebracht, auf 25 ml ergänzt, filtriert und die Extinktion der Lösungen in Kuvetten von 1 cm mit einem Φ EK—M. Photokolorimeter unter Anwendung eines Blaufilters gemessen.

DISKUSSION

Die Versuchsergebnisse der photokolorimetrischen Untersuchung (die Variation der Extinktion der Lösung in Abhängigkeit von der zugeführten U^{4+}- und Th^{4+}-Ionenmenge) bei den pH-Werten 2,3,4,...7, gleich nach der Kondensation des Natriumwolframates sind folgende:

1. Photokolorimetrische Untersuchung bei pH = 7,0 gleich nach der Kondensation des Natriumwolframates. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt.
2. Photokolorimetrische Untersuchung bei pH = 6,0 gleich nach der Kondensation des Natriumwolframates. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt.
3. Photokolorimetrische Untersuchung bei pH = 5,0 gleich nach der Kondensation des Natriumwolframates. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.
4. Photokolorimetrische Untersuchung bei pH = 4,0, gleich nach der Kondensation des Natriumwolframates. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt.
5. Photokolorimetrische Untersuchung bei pH = 3,0 gleich nach der Kondensation des Natriumwolframates. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 5 dargestellt.

Die graphische Darstellung der Extinktionsänderung der Lösung in Abhängigkeit von der Menge der gleich nach der Kondensation und nach 5 Minuten langem Kochen gebundenen U^{4+}- und Th^{4+}-Ionen, 12 und 24 Stunden nach der Kondensation des Natriumwolframates, ist denjenigen der Abb. 1 — 5 ähnlich.

---

[2] R. Ripan und A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1537 (1970).

[3] C. W. Sill und H. E. Peterson, *Analyt. Chem.*, **24**, 1175 (1952).

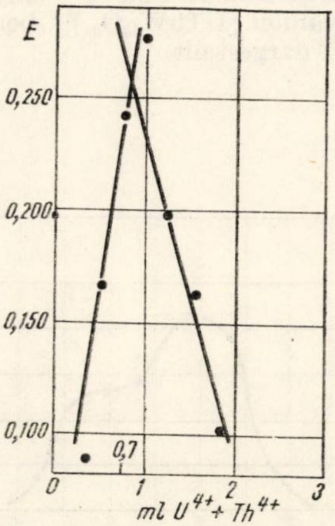


Abb. 1. — Photokolorimetrische Titration der Natriumwolframatlösung mit einer U^{4+}- und Th^{4+}-Lösung, sofort nach der Kondensation (pH = 7,0).

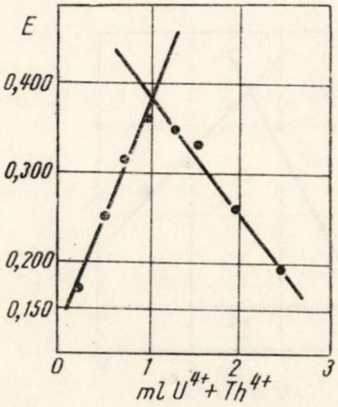


Abb. 2. — Photokolorimetrische Titration der Natriumwolframatlösung mit einer U^{4+}- und Th^{4+}-Lösungs, sofort nach der Kondensation (pH = 6,0).

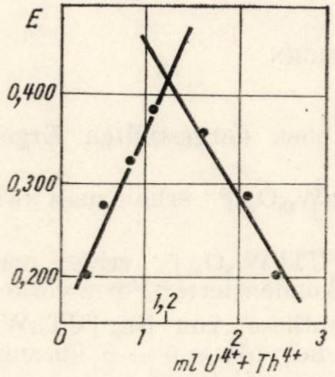


Abb. 3. — Photokolorimetrische Titration der Natriumwolframatlösung mit einer U^{4+}- und Th^{4+}-Lösung, sofort nach der Kondensation (pH = 5,0).

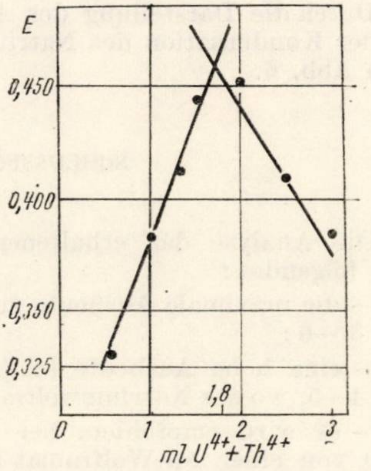


Abb. 4. — Photokolorimetrische Titration der Natriumwolframatlösung mit einer U^{4+}- und Th^{4+}-Lösung, sofort nach der Kondensation (pH = 4,0).

Bei bekanntem Titer der Natriumwolframat- und U^{4+} und Th^{4+} - Lösung kann die Ausbeute an Heteropolyanion $[UThW_{18}O_{61}]^{6-}$ berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

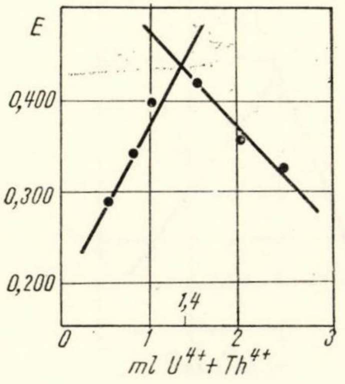


Abb. 5. — Photokolorimetrische Titration der Natriumwolframatlösung mit einer U^{4+}- und Th^{4+}- Lösung, sofort nach der Kondensation (pH = 3,0).

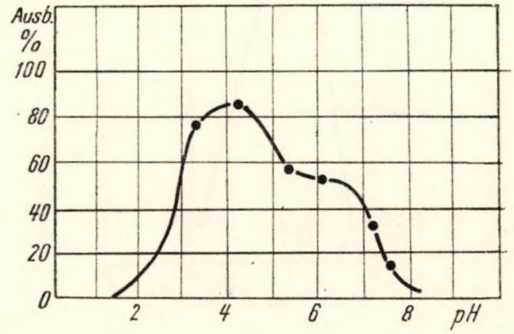


Abb. 6. — Variation der Bildungsausbeute des $[UThW_{18}O_{61}]^{6-}$ in Abhängigkeit vom pH, sofort nach der Kondensation des Natriumwolframats.

Durch die Darstellung der Ausbeute in Abhängigkeit von pH gleich nach der Kondensation des Natriumwolframates erhält man eine Kurve wie in Abb. 6.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Analyse der erhaltenen und oben dargestellten Ergebnisse ergibt folgendes :

— die maximale Ausbeute von $[UThW_{18}O_{61}]^{6-}$ erhält man zwischen pH = 3 —6 ;

— eine hohe Ausbeute (85 %) von $[UThW_{18}O_{61}]^{6-}$ erhält man bei pH = 4—5, wo das Natriumwolframat in kondensierter Form vorkommt ;

— es wird empfohlen, bei der Synthese von $Na_6 [UThW_{18}O_{61}]. xH_2O$ von einer Na-Wolframat-Lösung mit pH = 5 — 6 auszugehen ; das optimale pH für Bildung und Kristallisation beträgt 4,5 ;

— die Ausbeute schwankt sehr wenig in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit (s. Tabelle 1).

Tabelle 1

Variation der Ausbeute des $[UThW_{18}O_{61}]^{6-}$ in Abhängigkeit von pH, Temperatur und Zeit

Lfd. Nr.	pH	Ausbeute (%)			
		Sofort nach der Ansäuerung des Wolframates	Sofort nach Ansäuerung und Kochen (5 Min) des Wolframates	12 Std nach Ansäuerung des Wolframates	24 Std nach Ansäuerung des Wolframates
1	2,0	0	0	0	0
2	3,0	72,20	65,21	67,54	65,20
3	4,0	83,85	81,52	82,43	81,52
4	5,0	55,90	52,17	53,52	51,24
5	6,0	46,58	48,91	46,58	52,11
6	7,0	34,93	39,59	37,26	35,40
7	7,5	4,65	5,59	4,65	4,65
8	8,0	0	0	0	0

Revue Roumaine de Chimie, 16, 245 – 254 (1971)

SUR LES VANADATES. XIX[*]

RÉACTIONS ENTRE V_2O_5 ET $CsVO_3$ AVEC LA FORMATION DU « BRONZE » $Cs_{0,33}V_2O_5$

ILEANA LUKÁCS, CONSTANȚA STRUSIEVICI et C. LITEANU

Institut de Chimie,
Cluj, 59 – 65, str. Donath

Reçu le 23 juillet 1970

Dans les produits obtenus au chauffage jusqu'à 700°C des mélanges de V_2O_5 et $CsVO_3$ avec le rapport Cs/V entre 1/10 et 1/2 on a révélé, à l'aide de l'analyse thermodifférenticlle et thermogravimétrique, des spectres Debye-Scherrer et des spectres en IR, la formation du « bronze » $Cs_{0,33}V_2O_5$ et des polyvanadates : $Cs_2O.3V_2O_5$ et $Cs_2O.2V_2O_5$; la formation de ces derniers se manifeste par deux effets exothermiques à 380° et à 435°. On donne les valeurs de la conductivité électrique, du coefficient Seebeck et de la susceptibilité magnétique du composé $Cs_{0,33}V_2O_5$ (échantillons en poudre).

Belyayev et Golovanova,[1] en étudiant le système $V_2O_5 - CsVO_3$, sous courant d'oxygène, ont constaté la formation du composé $Cs_2O.2V_2O_5$, identifié dans un domaine très restreint entre 380 – 446° et celle du $Cs_2O.3V_2O_5$, ce dernier plus stable, avec le point de fusion congruente à 510° ; ils ont signalé aussi la formation des composés mixtes $V^{5+} - V^{4+}$, des « bronzes » pour 10 – 20 moles Cs_2O %, mais ils n'ont pas déterminé la composition chimique de ces composés. Hardy et collab. [2] ont fait l'hypothèse sur l'existence de la phase « bronze-β » de symétrie monoclinique, avec la composition $Cs_{0,33}V_2O_5$.

Fotyev et ses collaborateurs [3] ont identifié un composé mixte, en lui attribuant la formule $CsV_4O_{10,5-x}$ $(0,1 < x < 0,3)$; ils soutiennent la conclusion de l'Ozerov sur l'impossibilité de la synthèse des « bronzes » $Me^{I}_{0,33}V_2O_5$ avec $Me^{I} = Cs$ ou Rb. [4]

---

[*] XVIIIe partie, I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 935 (1970).

[1] I. N. Belyayev et T. G. Golovanova, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 228 (1964).

[2] A. Hardy, J. Galy. A. Casalot et M. Pouchard, *Bull. Soc., chim. France.*, **1965**, 1056.

[3] A. A. Fotyev, S. I. Alyamovski, M. P. Glazyrin et N. V. Bausova., *Tr. Inst. Khim. Akad. Nauk S.S.S.R., Ural. Filial*, **1967**, 29.

[4] A. A. Fotyev et V. L. Volkov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mat.*, **3**, 1287 1967).

Dans le présent travail nous avons étudié la formation de divers composés dans les mélanges de V_2O_5 et $CsVO_3$ entre 9,09 — 33,33 moles Cs_2O % chauffés à l'air ou sous courant d'azote, à des températures jusqu'à 700°.

Les courbes thermodifférentielles (TD) (fig. 1) des mélanges, au chauffage, montrent des effets exothermiques vers 380° et 435°, près des effets endothermiques des eutectiques et de la fusion complète du système.[1]

Sur les courbes thermogravimétriques (TG) (fig. 2), au chauffage, les pertes d'oxygène sont remarquables entre 500—550°, au refroidissement, entre 450—400°, ce qui indique que les effets exothermiques observés ne sont pas dus à la formation des composés mixtes V^{5+} — V^{4+}.

Pour élucider l'appartenance de ces effets exothermiques on a effectué les spectres Debye-Scherrer et en IR des produits obtenus par le chauffage des mélanges jusqu'à 400° — 450° ou à 400°, durant 60 minutes (fig. 3—5). Dans tous les cas tant les spectres Debye-Scherrer, que les spectres en IR présentent les lignes du composé $Cs_2O.3V_2O_5$ (I) ; sur les spectres Debye-Scherrer on peut aussi identifier quelques lignes caractérisant le composé $Cs_2O.2V_2O_5$ (II). Il est donc possible d'associer les effets exothermiques, à 380° et 435°, aux réactions de la formation de ces polyvanadates.

En ce qui concerne la formation des composés mixtes V^{5+} — V^{4+} sur les courbes TG on observe, que, dans le cas des réactions, au chauffage jusqu'à 530—550°, ou dans les conditions isothermes à 500°, la perte maximum d'oxygène apparaît pour 12,50 moles Cs_2O % (fig. 6, courbes *1*, *2*), tandis que dans le cas des réactions, au refroidissement des mélanges fondus, le maximum apparaît pour 20 moles Cs_2O % (fig. 6, courbe *3*). On pourrait donc supposer que deux types de composés mixtes V^{5+} — V^{4+} se forment : l'un, ayant approximativement la composition de la phase de symétrie monoclinique $Cs_{0,33}V_2O_5$, suivant les réactions correspondant à l'équation (1) (fig. 6, courbe 4), au chauffage des mélanges, l'autre, avec la composition $CsV_4O_{10,2}$, suivant les réactions correspondant à l'équation (2) (fig. 6, courbe 5) dont la formation serait favorisée par les conditions du refroidissement des mélanges fondus

$$m\,CsVO_3 + nV_2O_5 \rightarrow a\,Cs_{0,33}V_2O_5 + b\,(Cs_2O.3V_2O_5) + cO_2 \ldots \quad (1)$$

$$mCsVO_3 + nV_2O_5 \rightarrow pCsV_4O_{10,2} + y(Cs_2O.3V_2O_5) + z(Cs_2O.2V_2O_5).qO_2. \quad (2)$$

Sur les spectres en IR des produits obtenus par chauffage des mélanges jusqu'à 530—550° (fig. 7) ou encore mieux sur les spectres en IR et Debye-Scherrer des produits obtenus par chauffage dans des conditions isothermes à 500° (fig. 8,9), on peut identifier des maxima, respectivement, des lignes, qui peuvent être associées avec la formation du composé $Cs_{0,33}V_2O_5$. On remarque que les lignes röntgénographiques (fig. 9, tabl. 1), interprétées comme caractérisant ce composé, sont semblables aux lignes des composés $Me^{I}_{0,33}V_2O_5$, avec Me^{I} = Na, K[5,6]. Dans le spectre en IR attribué

---

[5] I. Lukács, C. Strusivici, E. Weismann et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.* **12**, 993 (1967).

[6] I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1347 (1967),

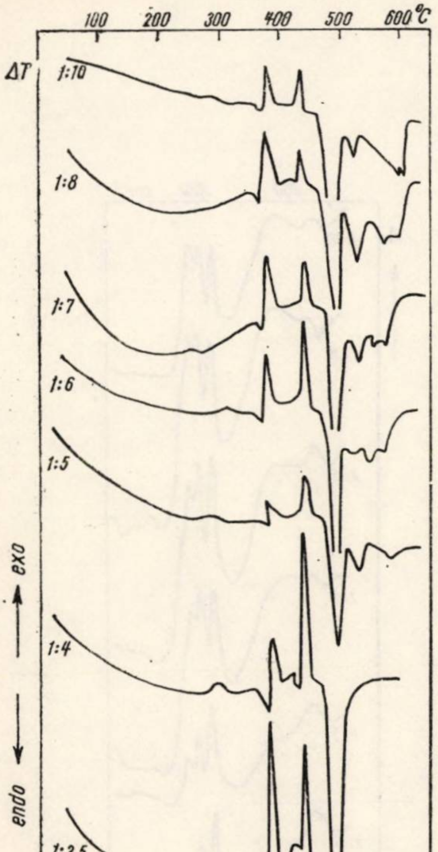
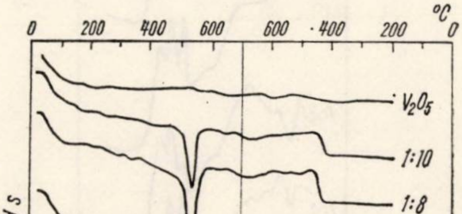


Fig. 1. — Courbes ATD des mélanges.

Fig. 2. — Courbes ATG des mélanges.



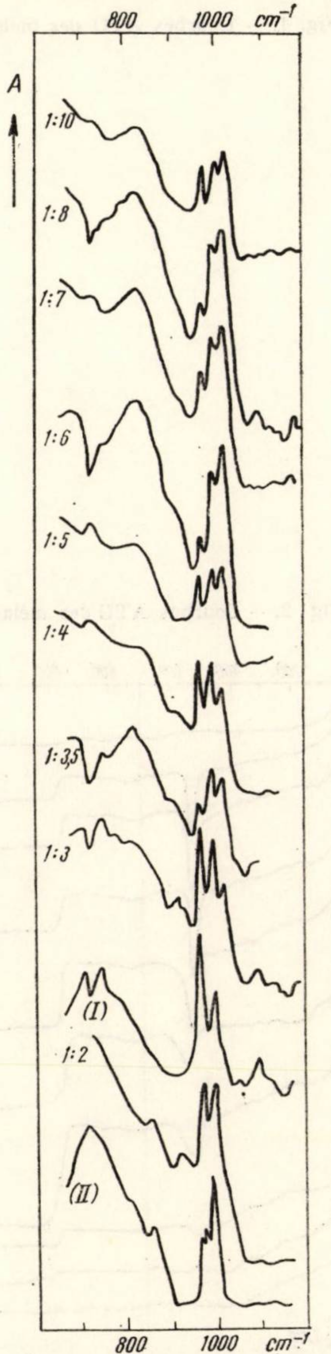


Fig. 3. — Spectres en IR des produits obtenus par chauffage jusqu'à 400°.

(I) — $Cs_2O.3V_2O_5$; (II) — $Cs_2O.2V_2O_5$.

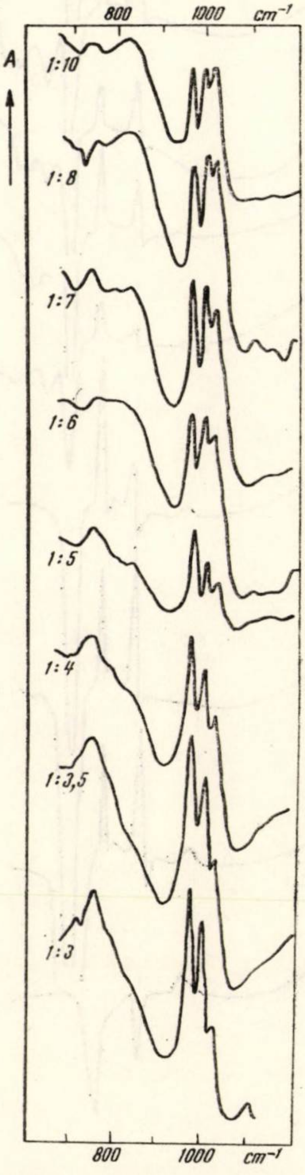


Fig. 4. — Spectres en IR des produits obtenus par chauffage à 400°, 60 mn.

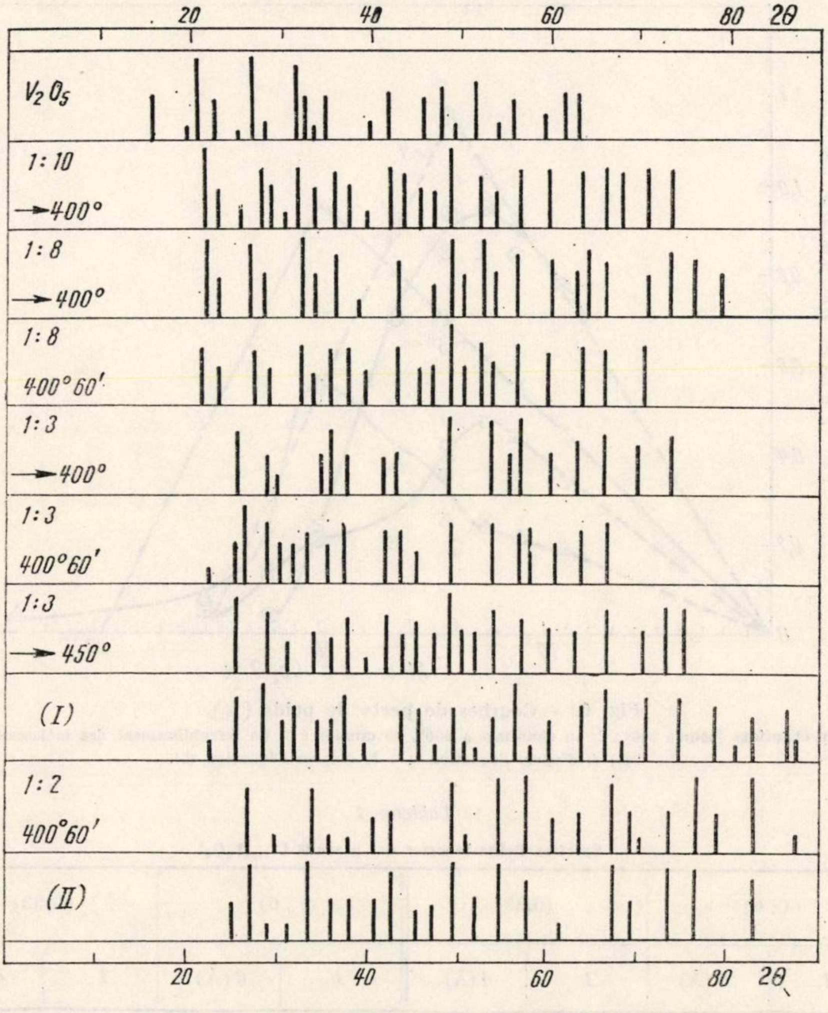


Fig. 5. — Diagrammes Debye-Scherrer des produits.

au composé $Cs_{0,33}V_2O_5$ (fig. 10), les maxima d'absorption aux fréquences du domaine 900–1100 cm^{-1}, correspondant à la liaison V =O, sont placés à 1 000 et 1020 cm^{-1}, c'est-à-dire aux nombres d'ondes plus grandes que dans le cas des composés $Me^{I}_{0,33}V_2O_5$ (Me^{I} = Na, K).

Le composé $Cs_{0,33}V_2O_5$, noir à l'état fritté, est verdâtre en poudre. Les valeurs caractérisant sa conductibilité électrique, l'effet Seebeck et la susceptibilité magnétique (tabl. 2) sont comparables aux valeurs des analogues sodique et potassique.[5,7,8]

[7] I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 713 (1968).

[8] I. Lukács, C. Strusievic et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 647 (1969).

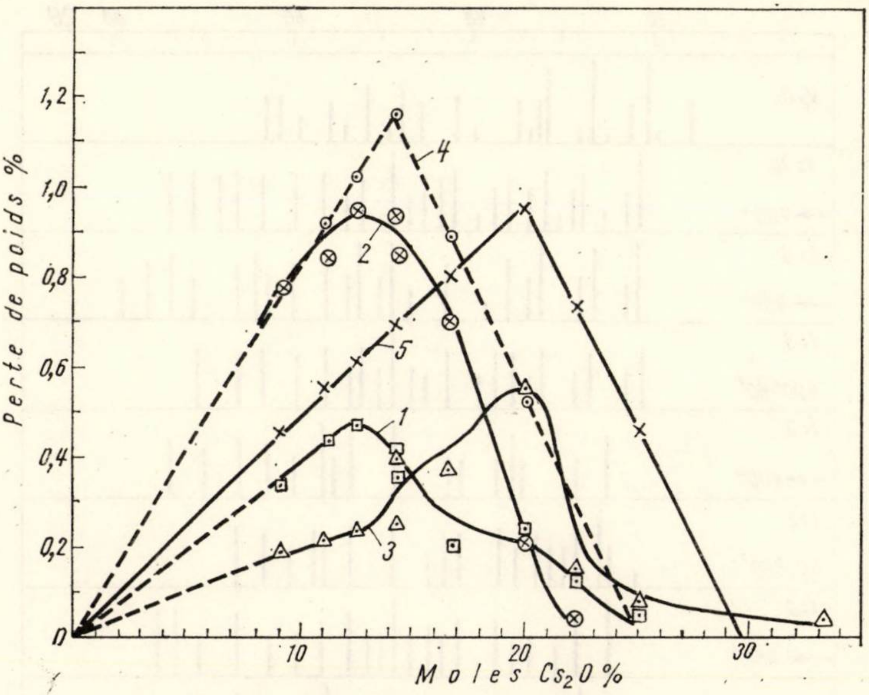


Fig. 6. — Courbes de perte de poids (%).
1, au chauffage jusqu'à 530° ; *2*, au chauffage à 500°, 60 minutes ; *3*, au refroidissement des mélanges fondus ; *4*, d'après l'équation (1) ; *5*, d'après l'équation (2).

Tableau 1

Spectres Debye-Scherrer des produits $Cs_{0,33}V_2O_5$

(1 : 6)		(0,33)		(1 : 6)		(0,33)	
I	*d* (Å)	*I*	*d* (Å)	*I*	*d* (Å)	*I*	*d* (Å)
m	4,60	m	4,67	TF	1,78	F	1,79
F	4,02	TF	4,10	f	1,72	f	1,70
tf	3,66	F	3,42	m	1,67	m	1,64
m	3,28			F	1,58	m	1,58
F	3,05	F	3,11	f	1,54		
TF	2,80	TF	2,86	m	1,52	m	1,51
F	2,65	F	2,71	m	1,48		
m	2,43	m	2,45	F	1,42	m	1,43
m	2,37	m	2,35	TF	1,39	m	1,40
m	2,30	m	2,23	F	1,34		
F	2,19			TF	1,30	TF	1,30
f	2,11	m	2,04	F	1,25		
TF	1,98	TF	1,97	F	1,21		
F	1,87	m	1,88				

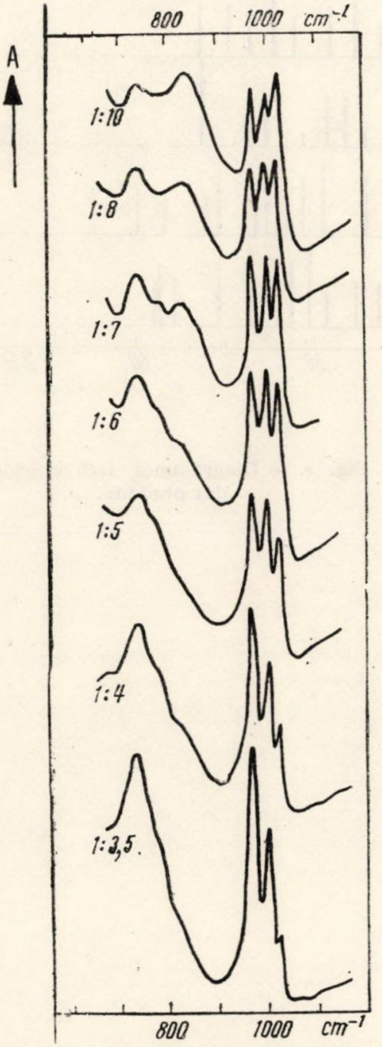


Fig. 7. — Spectres en IR des produits obtenus par chauffage jusqu'à 530°.

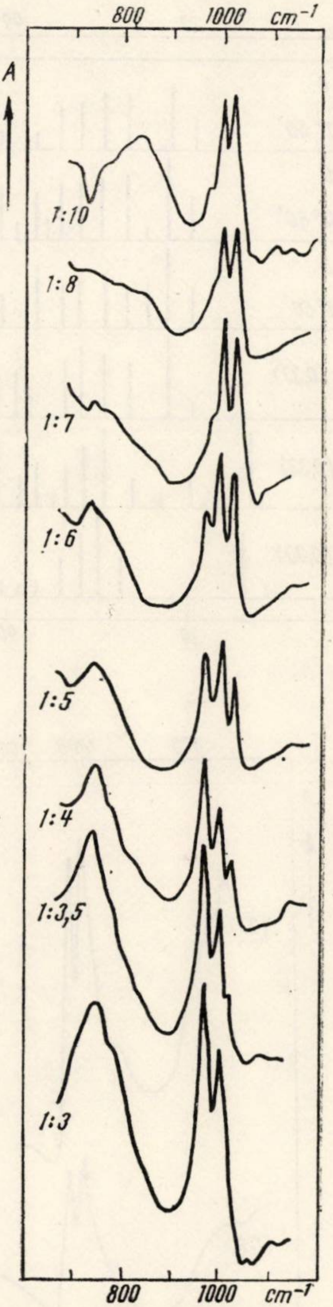


Fig. 8. — Spectres en IR des produits obtenus par chauffage à 500°, 60 mn.

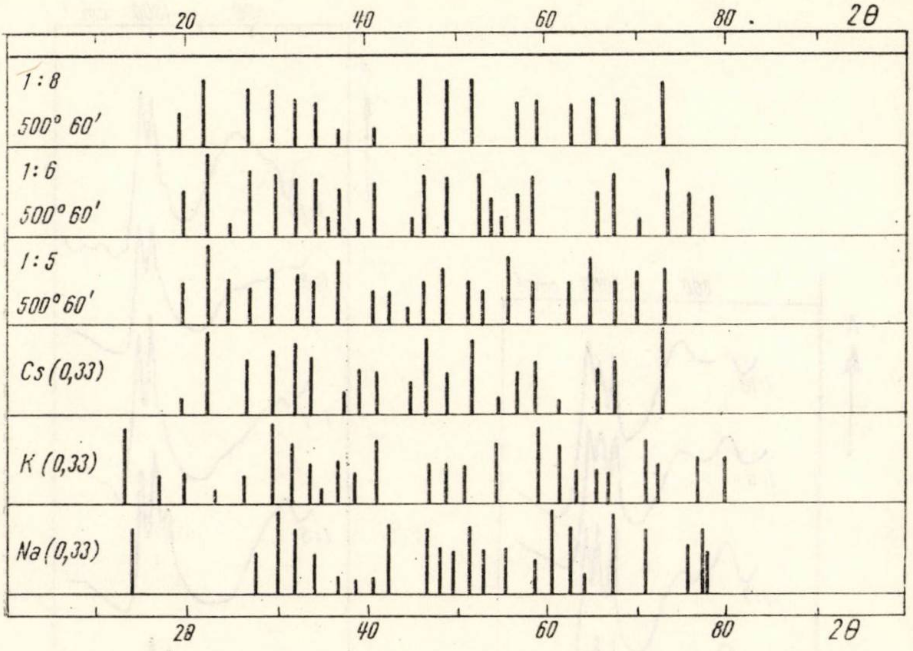


Fig. 9. — Diagrammes Debye-Scherrer des produits.

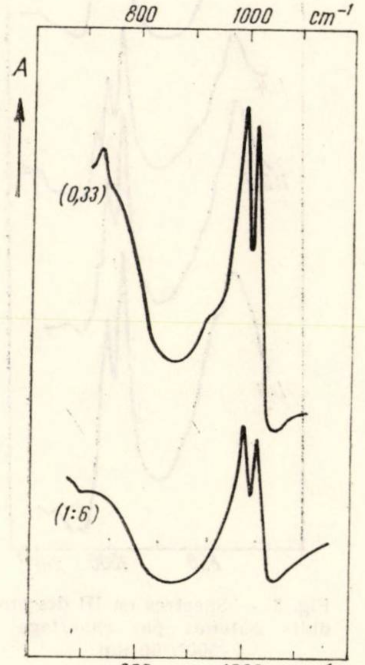


Fig. 10. — Spectres en IR des produits.

Tableau 2

Propriétés électriques et magnétiques des produits $Cs_{0,33}V_2O_5$

Produits	$\sigma.10^3$ (ohm. cm^{-1})		Ec (eV)	$\mu V/°$	$\chi_g.10^6$ (uém)	$\chi_{V^{4+}}.10^6$ (uém)	μ_{eff} (MB)
	60°	200°			25°		
(1 :6)	4,6	20,9	0,17	110	1,89	1369	1,72
(0,33)	7,9	33,8	0,14	112	1,91	1392	1,73

En ce qui concerne les spectres Debye-Scherrer et en IR des produits obtenus par refroidissement des mélanges fondus on ne peut mettre en évidence aucune ligne caractérisant le composé mixte $CsV_4O_{10.2}$ et ainsi, l'hypothèse de la formation de ce composé se laisse déduire seulement de la courbe des pertes de poids (fig. 6, courbe 3).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits de départ :

— pentoxyde de vanadium (pureté *p. a*) ; après la fusion contient aussi 1,09 % V_2O_4 ;

— métavanadate de césium, obtenu des solutions de métavanadate d'ammonium et carbonate de césium, mélangés en quantité stœchiométrique.

— mélange d'oxydes de vanadium tétra - (87,48 %) et pentavalent (12,43 %), obtenu par la décomposition du métavanadate d'ammonium, vers 450°, sous courant d'azote saturé d'ammoniaque.

Le composé $Cs_2O.3V_2O_5$ aq (I) a été préparé en mélangeant 125 ml de solution 0,5M $CsVO_3$ avec 0,73 ml d'acide acétique conc. (pH du mélange = 4,8). Le précipité, séparé avec un rendement d'environ 100 % après 48 heures à 50°, a été lavé avec de l'eau et séché à la température ambiante

Calculé : Cs_2O 34,01 ; V_2O_5 65,99 %
Trouvé : Cs_2O 34,67 ; V_2O_5 65,33 %

Le composé $Cs_2O.2VO_5$ aq (II) a été préparé [9] en mélangeant à chaud 3,48 g de $CsVO_3$ dans 75 ml d'eau avec 7,5 ml de solution 0,5 M d'acide tartrique (pH du mélange = 6).

Calculé :	($Cs_2O.2V_2O_5$)	Cs_2O	43,64 %	V_2O_5	56,36 %	H_2O	—
	($Cs_{13}H_2V_{25}O_{70}$)		44,42 %		55,16 %		0,42 %
Trouvé :			46,14 %		53,14 %		0,40 %

Le produit (1 :6) a été obtenu selon la réaction

$$2CsVO_3 + 5V_2O_5 \rightarrow Cs_2V^{IV}_2V^{V}_{10}O_{30} + 1/2\ O_2$$

---

[9] F. Preuss, *Chem. Ber.*, **102**, 3064 (1969).

par le chauffage du mélange pendant 8 heures, sous courant d'azote à 500—520°. La composition chimique est donnée au tableau 3.

Le produit (0,33) a été obtenu selon la réaction

$$2CsVO_3 + V_2O_4 + 4V_2O_5 \rightarrow Cs_2V^{IV}_2V^{V}_{10}O_{30}$$

par le chauffage du mélange pendant 10 heures, sous courant d'azote à 500—520°. La composition chimique est donnée aussi au tableau 3.

Tableau 3

Composition chimique des produits $Cs_{0,33}V_2O_5$

Produits	Cs_2O	V_2O_4	V_2O_5	Cs^+	V^{4+}	V^{5+}	O^{2-}
(1 :6)	20,81	13,20	65,99	0,33	0,36	1,64	4,98
(0,33)	19,48	13,25	67,27	0,30	0,35	1,65	4,97

Les analyses chimiques, les spectres Debye-Scherrer et en IR ont été effectués comme auparavant. [5—8]

Le pouvoir thermoélectrique et la conductibilité électrique ont été mesurés sur des échantillons en poudre, à l'air, en utilisant une cellule aux électrodes en platine, décrite dans. [8]

La susceptibilité magnétique a été mesurée d'après la méthode de Faraday.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 2, 255–259 (1971)

INSTALLATION POUR L'ÉTUDE DES RÉACTIONS SONOCHIMIQUES

CONST. GH. MACAROVICI, VIRGINIA ISCRULESCU et ŞT. KOVACS

Chaire de chimie inorganique, Université Babeş-Bolyai, Cluj, 11, str. Arány Janos
Chaire de thermotechnique, Institut polytechnique, Cluj, 25, str. Gh. Bariţiu

Chaire M.U.P.C., Institut polytechnique, Cluj, 28, str. Gh. Bariţiu

Reçu le 12 juin 1970

L'ouvrage présente une installation complexe qui permet la vérification de tous les facteurs qui interviennent dans le déroulement des réactions chimiques en champ ultrasonore, y compris les caractéristiques du champ formé dans la cellule de sonolyse. Cette installation peut être également utilisée, après une transformation adéquate de la cellule de sonolyse, à l'investigation des phénomènes physiques, biologiques, etc. qui apparaissent dans un champ ultrasonore.

Dans un travail précédent,[1] présentant les données existantes concernant l'action chimique des ultrasons sur les combinaisons inorganiques on mentionne que, quoique l'on ait établi nombre d'interdépendances entre le rendement des réactions sonochimiques et la température, le pH, la concentration, le volume de la solution sur la sonolyse, la puissance et la fréquence des vibrations ultrasonores, et ainsi de suite, les différents auteurs communiquent seulement les valeurs partielles de ces grandeurs.

Pour éliminer ces inconvenients, lors des essais effectués, on a conçu une installation pour l'étude des réactions sonochimiques qui permet non seulement la modification des conditions expérimentales, mais aussi la détermination de la grandeur de tous les facteurs qui influencent le processus sonochimique pour chaque expérience, une attention toute particulière étant accordée à la mesure des caractéristiques du champ ultrasonore. L'application des recherches récemment effectuées concernant la diffraction de la lumière dans le champ ultrasonore, permettant le calcul de l'amplitude et de la forme de l'onde sonore [2-41] des spectres de diffraction, nous permet tant la réduction du nombre des sondes de l'espace de sonolyse, que la détermination de la modification de la vitesse de propagation des vibrations ultrasonores dans la solution, et des éventuelles modifications apparues dans le système.

---

[1] C. Gh. Macarovici et V. T. Iscrulescu, *Studii şi cercetări Chim. Acad.* (sous presse).

L'installation comporte, en principe, une cuve (1) qui contient le liquide nécessaire à la transmission des vibrations ultrasonores (2), la cellule de sonolyse (3), la source ultrasonore (4) et toute une série d'appareils et dispositifs, etc. qui permettent la mesure et l'enregistrement des paramètres qui influencent la sonolyse (fig. 1).

[2] L. E. Hargrove, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **41**, 91 (1967).

[3] I. E. Gordon, *Appl. Optics.*, **5**, 1629 (1966).

[4] C. R. Distler, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3319 (1966).

[5] P. Phariseau, *Physica*, **23**, 651 (1957).

[6] L. E. Hargrove, E. A. Hiedemann et R. Martens, *Z. Phys.*, **167**, 326 (1962).

[7] K. Samal, K. M. Patanaik et A. K. Dutta, *Indian J. Phys.*, **29**, 548 (1955).

[8] E. H. Wagner, *Z. Physik.*, **143**, 249 (1955).

[9] A. Sliwinski, *Proc. Vibrat. Probl. Polish. Acad. Sci.*, **2**, 121 (1961).

[10] A. Sliwinski, *Proc. Vibrat. Probl. Polish. Acad. Sci.*, **2**, 417 (1961).

[11] M. V. Berry, *Physica*, **32**, 1582 (1966).

[12] M. G. Cohen, *Bell. Syst. Techn. J.*, **44**, 693 (1965).

[13] P. Phariseau, *Physica*, **30**, 1813 (1964).

[14] O. Nomoto, *J. Acoust. Soc. America*, **22**, 130 (1966); *Ref. Zhur. Fiz.*, **1967**, 1 J 460.

[15] A. V. Sliwinski, *Prim. ultraac. issled. Vesch.*, **14M**, 65 (1961); *Ref. Zhur. Fiz.*, **1962**, 4 G 336.

[16] A. Sliwinski, *Bull. Soc. amis sci. et lettres*, **B 19**, 163 (1967); *Ref. Zhur. Fiz.*, **1967**, 8 J 519.

[17] K. L. Zankel et E. A. Hiedemann, *Naturwiss.*, **45**, 329 (1958).

[18] I. V. Teleshevski, *Akust. Zhur.*, **10**, 380 (1964).

[19] H. Cummins, N. Knabe, L. Gampel et Y. Yeh, *Appl. Phys. Letters*, **2**, 62 (1963).

[20] R. Mertens, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **442**, 195 (1955); *Ref. Zhur. Fiz.*, **1957**, 2337.

[21] G. Kossoff, D. E. Robinson, C. E. Leie et W. J. Garret, *Ultrasonics*, **2**, 29 (1964).

[22] N. Segart, J. Pouliquen et E. Deffontaines, *Ann. Soc. scient. Bruxelles*, **70**, 223, (1956).

[23] L. E. Hargrove, K. L. Zankel et E. A. Hiedemann, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **31**, 1366 (1959).

[24] R. C. Raghupathi, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **A42**, 158 (1955).

[25] W. L. Gessert et E. A. Hiedemann, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **28**, 944 (1956).

[26] V. A. Shutilov, *Akust. Zhur.*, **5**, 231 (1959).

[27] L. E. Hargrove et E. A. Hiedemann, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **33**, 1747 (1961).

[28] K. L. Zankel et E. A. Hiedemann, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **31**, 44 (1959).

[29] J. Roux, *Acustica*, **18**, 351 (1967).

[30] O. Nomoto, *Acustica*, **15**, 223 (1965).

[31] W. R. Klein, B. D. Cook et W. G. Meyer, *Acustica*, **15**, 67 (1965).

[32] E. B. Neegaard, *Acustica*, **17**, 133 (1966).

[33] N. B. Terry, *Acustica*, **6**, 521 (1956).

[34] H. M. Colbert et K. L. Zankel, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **35**, 651 (1963).

[35] L. E. Hargrove, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **34**, 1547 (1962).

[36] D. B. Cook, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **37**, 172 (1965).

[37] W. W. Lester et E. A. Hiedemann, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **34**, 265 (1962).

[38] V. A. Shutilov, *Akust. Zhur.*, **12**, 239 (1966).

[39] V. A. Shutilov, *Diz.*, **1959**, *Ref. Zhur.*, **1959**, 21146.

[40] F. R. Weeks, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **33**, 741 (1961).

[41] V. A. Shutilov, *Akust. Zhur.*, **5**, 231 (1959).

La cuve pour la transmission des vibrations ultrasonores (1) ayant une forme parallélépipédique est munie de parois doubles entre lesquelles circule l'eau de refroidissement du milieu de transmission. Deux parois latérales mobiles permettent tant l'enregistrement optique du processus de sonolyse, que la modification de la position du traducteur ultrasonore utilisé, ou le remplacement de celui-ci.

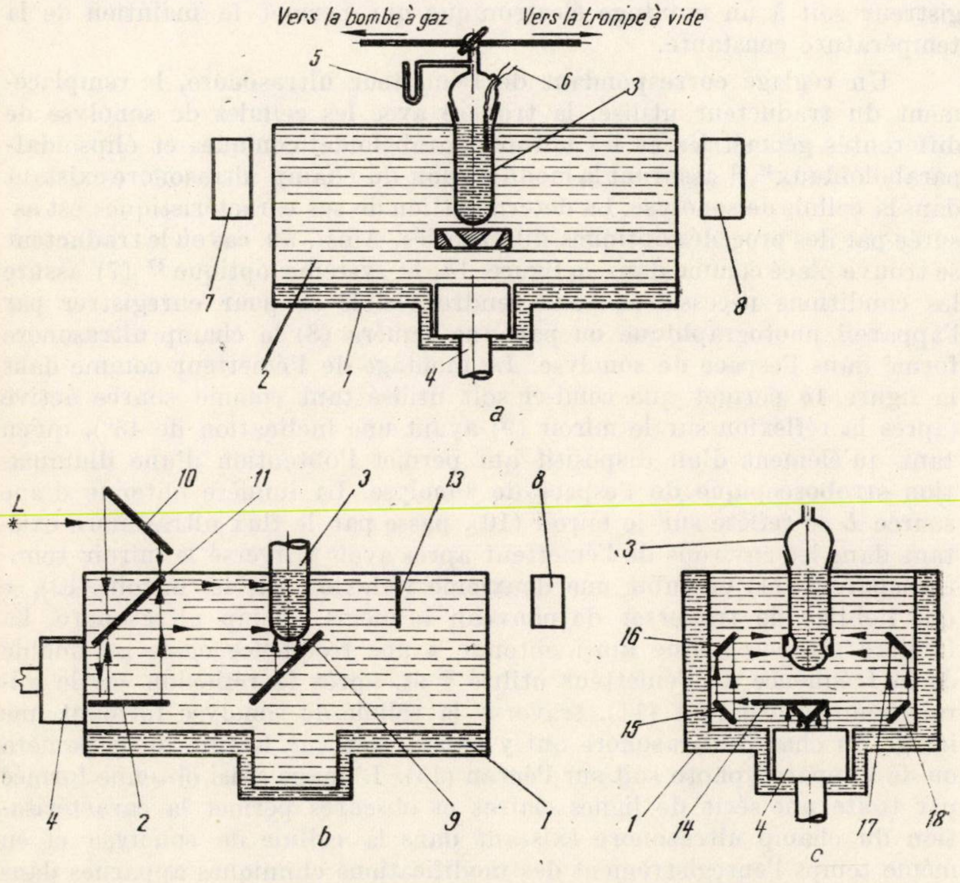


Fig. 1. — Installation pour l'étude des réactions sonochimiques.
a, section longitudinale (l'émetteur placé en bas); *b*, section longitudinale (l'émetteur placé latéralement); *c*, section transversale (l'émetteur placé en bas); *1*, cuve; *2*, liquide pour la transmission des ondes ultrasonores; *3*, cellule de sonolyse; *4*, émetteur des ultrasons; *5*, manomètre; *6*, thermistore; *7*, système optique; *8*, appareil photo ou caméra; *9, 10, 12, 14–18*, miroirs métalliques; *11*, miroir semi-transparent; *13*, écran.

Dans la partie supérieure, la cuve possède des dispositifs de fixation mécanique de la cellule de sonolyse qui permettent la lecture du déplacement de la cellule dans deux directions perpendiculaires l'une sur l'autre avec une précision de 0,01 mm.

La cellule de sonolyse en verre est liée à la bombe à gaz et à la trompe à vide par un système correspondant des tubes en verre, munis de robinets. On y introduit aussi le manomètre (5) qui mesure tant la pression des gaz qui se trouvent au-dessus de la solution soumise à la sonolyse, que les modifications probables de pression apparues durant l'expérience. Le thermistore (6) immergé dans le liquide soumis à la sonolyse est lié par des ponts de mesure soit à un millivoltmètre enregistreur soit à un montage électronique qui permet le maintien de la température constante.

Un réglage correspondant de l'émetteur ultrasonore, le remplacement du traducteur utilisé, la trousse avec les cellules de sonolyse de différentes géométries et les miroirs paraboloïdal-coniques et élipsoïdal-paraboloïdaux[42],[43] assurent la modification du champ ultrasonore existant dans la cellule de sonolyse. La détermination de ses caractéristiques est assurée par des procédés optiques différentiés. Ainsi, au cas où le traducteur se trouve placé comme dans la figure 1*a*, le système optique [47] (7) assure les conditions nécessaires pour rendre visible et pour enregistrer par l'appareil photographique ou par une caméra (8) le champ ultrasonore formé dans l'espace de sonolyse. Le montage de l'émetteur comme dans la figure 1*b* permet que celui-ci soit utilisé tant comme source active (après la réflexion sur le miroir (9) ayant une inclination de 45°), qu'en tant qu'élément d'un dispositif qui permet l'obtention d'une illumination stroboscopique de l'espace de sonolyse. La lumière obtenue d'une source *L* se reflète sur le miroir (10), passe par le flux ultrasonore existant dans les environs de l'émetteur après avoir traversé le miroir semi-transparent (11) et subit une deuxième réflexion sur le miroir (12), ce qui l'oblige de traverser de nouveau le même champ ultrasonore. La lumière stroboscopique ainsi obtenue a une fréquence égale au double de la fréquence de l'émetteur utilisé [45] et, après la réflexion sur le miroir semi-transparent (11), traverse la cellule de sonolyse formant une image du champ ultrasonore qui y existe, soit sur le film de la caméra ou de l'appareil photo soit sur l'écran (13). L'image ainsi obtenue formée par toute une série de lignes claires et obscures permet la caractérisation du champ ultrasonore existant dans la cellule de sonolyse et en même temps l'enregistrement des modifications chimiques apparues dans le liquide soumis à la sonolyse, [2-41] durant la sonolyse. Le contrôle et l'enregistrement intermittent des modifications chimiques parues durant la sonolyse, peuvent être effectués aussi au cas de l'utilisation de l'émetteur, comme l'indique la figure 1*c*. En ce cas,durant l'enregistrement, le flux ultrasonore produit par l'émetteur (4) se divise en deux faisceaux par réflexion sur le miroir (14). Ceux-ci, à leur tour, après des réflexions successives sur le miroir (15), (16), (17) et (18) parcourent, de deux directions opposées, la cellule de sonolyse. Une source lumineuse placée perpendiculairement sur ces faisceaux déterminera l'apparition, sur un écran placé dans une position correspondante des franges de diffraction, pour lesquelles la distance existant entre les lignes de diffraction est déterminée par les caractéristiques de l'émetteur ultrasonore et par la composition chimique du milieu de la cellule de sonolyse.[2-41]

---

[42] L. D. Rozenberg, *Zhur. tekh. fiz.*, **XX**, 35; *Trud. kom. po akust.*, **8**, 102 (1955); *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **94**, 845 (1954).

[43] L. D. Rozenberg, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **91**, 1091

[44] L. Bergman, «Ultrazvuk», 2e éd., Izd. Inostrannoi literatury, Moscou, 1957, p. 160–210.

[45] L. Bergman, «Ultrazvuk», 2e éd., Izd. Inostrannoi, literatury, Moscou, 1957, p. 406–412.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 255–259 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2*, 261–264 (1971)

DIE OBERFLÄCHENSPANNUNG DER SELENSÄURELÖSUNGEN

CRISTINA MANDRAVEL und MELANIA GUŢUL

von der Fakultät für Physik und Chemie der Universität Bukarest
Şos. Panduri 90

Eingegangen am 25. März 1970

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Bestimmungen der Oberflächenspannungen von Wasserlösungen der Selensäure mitgeteilt. Es werden die Veränderungen der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der prozentuellen Molarfraktion der Selensäure erörtert und dabei die Vergleiche mit den Werten derselben Eigenschaften für Schwefelsäurelösungen gezogen.

In einer vorausgehenden Arbeit[1] hat man die bis zum Jahre 1967, beim Studium der Selensäurelösungen erhaltenen Ergebnisse geprüft. Aus der Analyse der Literaturangaben geht die Abwesenheit der Informationen über einige Eigenschaften der Selensäure hervor, welche für das physikalisch-chemische Verhalten der Lösungen bestimmend sind, wie die Dielektrizitätskonstante, die Oberflächenspannung und die elektrische Leitfähigkeit (für das ganze Gebiet der Konzentrationen).

In dieser Arbeit werden die Werte der Oberflächenspannungen der konzentrierten Selensäure und deren wässeriger Lösungen mitgeteilt und mit den Werten derselben Eigenschaften der Schwefelsäurelösungen verglichen.

Die Oberflächenspannung der Schwefelsäurelösungen wurde von mehreren Forschern[2–5] studiert, die die Änderungen mit der Kapillarerhöhungsmethode, in Abhängigkeit von der prozentuellen Konzentration der Säure bestimmten.

Die genauesten Werte wurden von Morgan und Davis[4] erhalten, welche auch die Abhängigkeit der Oberflächenspannung dieser Lösungen von der Temperatur studierten.

Aus dem Vergleich der Angaben der Fachliteratur geht hervor, daß sich die Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von ungefähr 60% im Vergleich zum Wasser als ein oberflächenaktiver Stoff verhält.

---

[1] C. Mandravel und M. Guţul, *Studii şi cercetări chim. Acad.*, **15**, 885 (1967).
[2] R. Knietsch, *Rev. Gen. Chim. Pure Appl.*, **5**, 65, 1902.
[3] W. C. Roentgen und J. Schneider, *Ann Phys. Chem.*, **29**, 165 (1886).
[4] J. Morgan und E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 556 (1916).
[5] L. Aston und M. Ramsay, *J. Chem. Soc.*, **1894**, 65.

Diese Eigenschaft stimmt mit dem gewöhnlichen Verhalten der Lösungen mit elektrolytischem Charakter überein (Die Oberflächenspannung ist das Ergebnis der Kohäsionskräfte; die große Anziehung zwischen den sich in der Lösung bildenden Ionen mit entgegengesetzten Vorzeichen, bestimmt die Zunahme der Oberflächenspannung der Lösung im Vergleich zu der Oberflächenspannung des Wassers).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Selensäure (Dichte 2,5750 g/ml und Konzentration 98 %), welche zur Präparierung der wässerigen Lösungen durch Verdünnen mit Wasser diente, wurde nach der Gilberston-King-Methode erhalten, u.zw. durch Umsatz von 25 g kristallisierter H_2SeO_3 p.a. mit 100 ml H_2O_2 *p.a.* 30 % (Merck), bei Erwärmung im gelinden Sauerstoffstrom. Anschließend wurden die in der Literatur beschriebenen[6] Konzentrierungsbedingungen eingehalten.

Teile aus jeder erhaltenen Lösung wurden für folgende Arbeiten eingesetzt:

a) Bestimmung der Konzentration durch Titration mit 0,1 n NaOH, in Anwesenheit von Methylorange.

b) Bestimmung der Dichte durch die piknometrische Methode.

c) Bestimmung der Oberflächenspannung.

Die Bestimmungen der Oberflächenspannung wurden mit der stalagmometrischen Methode ausgeführt u.zw. unter Bedingungen, bei welchen der erhaltene Wert die statische Oberflächenspannung darstellt (entsprechend der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts) und durch Thermostatierung mit einer Genauigkeit von ± 0,02°.

Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt, und der Änderungsverlauf der Oberflächenspannung der Lösung ist in Abhängigkeit von der prozentuellen Molarfraktion der Selensäure in Abbildung 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Die Werte der Konzentration, Dichte und die Oberflächenspannung der Selensäurelösungen bei 22°

Konzentration *c*, %	Dichte *d*, g/ml	Molarfraktion *X*, %	Oberflächenspannung σ, dyn/cm
98,0	2,5750	85,88	54,84
92,53	2,4368	60,59	57,00
88,54	2,3310	48,96	58,91
80,66	2,1131	34,11	64,07
76,26	2,0280	28,51	64,49
73,46	1,9666	25,56	65,84
67,33	1,8140	20,37	65,93
63,06	1,7350	17,48	64,01
60,00	1,6807	15,69	63,79
53,33	1,5746	12,76	64,10
44,53	1,4377	9,06	65,75
22,93	1,1878	3,78	67,61
22,40	1,1785	3,45	69,48
16,60	1,1276	2,41	71,61
11,60	1,0852	1,6	71,93
6,40	1,0449	0,84	73,94
0	0,9978	0	72,59

---

[6] L. Gilberston und E. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 180 (1936).

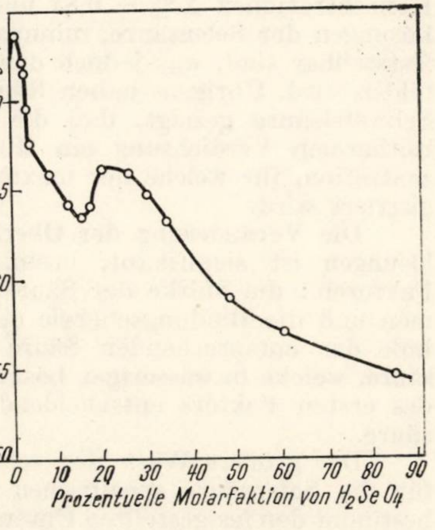


Abb. 1. — Änderung der Oberflächenspannung der Selensäurenlösungen in Abhängigkeit von der prozentuellen Molarfraktion der Säure, $t = 22°$.

DISKUSSIONEN

Aus der Prüfung unserer Ergebnisse für die Selensäurelösungen geht hervor, daß zum Unterschied von der Schwefelsäure die größere Oberflächenspannung nur im Bereich von kleinen Konzentrationen der Selensäure, bis 6,4%, entsprechend einer prozentuellen Molarfraktion (X%) von 0,84, zu bemerken ist. Im Gebiete von Konzentrationen in dem die Molarfraktion von 0,9 bis 16% schwankt, wird die Oberflächenaktivität der Selensäure davon bedingt, daß die Wasserstoffbindungen zwischen den Wassermolekülen wegen des Eindringens der Selensäuremoleküle, die größer sind, reißen.

Gleichzeitig mit der Erhöhung der Konzentration der Selensäure, bis zu Konzentrationen, die nahe an der sind, welche dem Selensäuretetrahydrat entspricht, beginnt die Oberflächenspannung wieder zu wachsen, wahrscheinlich wegen der Entstehung dieser Molekularverbindungen, in welchen die Koordination ähnlich ist wie die aus reinem Wasser, das heißt, daß der Ausgleich der Kohasiönskräfte ähnlich erfolgt.

Bei einer stärkeren Zunahme der Selensäurekonzentration (über X%=25), findet eine ständige Senkung der Oberflächenspannung statt, bis zu dem der Selensäure eigenen Wert, da sowohl in den Innenschichten der Lösung, als auch in der Oberflächenschicht, ein intensiver Substitutionsprozeß zwischen den Wasser- und den Selensäuremolekülen stattfindet.

Da bekannt ist, daß die Oberflächenspannung sich im allgemeinen im umgekehrten Verhältnis mit dem isothermen Verdichtungskoefizienten[7] befindet, kann man mit Wahrscheinlichkeit behaupten, daß bei den

---

[7] V. Vaidov und L. L. Kunin, *Chem. Abstr.*, **66**, 40902 q (1967).

Konzentrationen X % = 0,84 und X % = 21,5, im Falle der wässerigen Lösungen der Selensäure, minimale Werte des Verdichtungskoeffizienten feststellbar sind, was jedoch den Gegenstand einer späteren Forschung, bilden wird. Übrigens haben Röntgen und Schneider [3] für Lösungen der Schwefelsäure gezeigt, daß die Werte des molaren Koeffizienten der isothermen Verdichtung ein Minimum erreichen, genau bei der Konzentration, für welche der maximale Wert der Oberflächenspannung registriert wird.

Die Veränderung der Oberflächenspannung der wässerigen Säurelösungen ist signifikant, beeinflußt durch die Konjugation von drei Faktoren: die Stärke der Säure, das Molar- und scheinbare Ionenvolumen und die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücken, welche die Moleküle der entsprechenden Säure bilden können. Im Falle der Schwefelsäure, welche in wässeriger Lösung stärker dissoziert ist [8], ist der Wert des ersten Faktors entscheidend, welcher größer ist als für die Selensäure.

Der größere Wert des scheinbaren Molekularvolumens [9] und der, für die Selensäure spezifischen Energie der Wasserstoffverbindungen[10] bestimmt den festgestellten Unterschied in der Änderung der Oberflächenspannung der wässerigen Selensäurelösungen, im Vergleich zu dem Verlauf der charakteristischen Kurve für Schwefelsäurelösungen.

---

[8] S. Wasif, *J. Chem. Soc.*, **1967**, 142.

[9] S. Wasif, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1934.

[10] M. M. Bayly und A. F. Wels, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 968.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 2 265—273 (1971)

MASSES VITROCÉRAMIQUES DU SYSTÈME $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$ AYANT DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

S. SOLACOLU et ECATERINA RUSU

Institut Polytechnique Bucarest,
Chaire de Chimie Physique des Silicates
et des Composants oxydiques, 1, str. Polizu

Reçu le 20 juillet 1970

On a établi les limites de formation du verre dans le système $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$. On a établi l'existence du processus de séparation de phases, apparu à cause de la tendance des ions de fer et de bore de s'entourer chacun de quatre ions d'oxygène non- liés en ponts. Ces microphases se transforment en croissant en noyaux stables. On a déterminé les propriétés magnétiques des masses vitrocéramiques obtenues. On a constaté une dépendance de l'induction magnétique, en fonction de la grandeur du champ magnétique extérieur, de la nature ferromagnétique et le resserrement de la courbe hystérésis parallèlement au traitement thermique.

INTRODUCTION

Les études comprises dans cet ouvrage présentent un intérêt exceptionnel, tant théorique que pratique, parce que les verres du système $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$—non étudié jusqu'à présent—donnent par cristallisation un matériau vitrocéramique microcristallin, possédant des propriétés magnétiques.

Le diagramme d'étatdu système composant binaire $BaO-Fe_2O_3$ a été étudié par Gato et Tokada,[1] particulièrement en relation avec le composant $BaO. 6Fe_2O_3$, qui est largement utilisé comme aimant permanent. A cause du caractère des oxydes, dans le système il n'y a pas de domaines vitreux.

En ce qui concerne le diagramme du système binaire $BaO - B_2O_3$, celui-ci a été étudié par Levin et Cleek. [2]. Le domaine de formation du verre a été déterminé par plusieurs chercheurs, [3] étant situé entre

---

[1] J. Gato et T. Tokada, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**, 151 (1960).

[2] E. Levin et G. Gleeck, *J. Amer. Ceram. Soc.*, *41*, 177 (1958).

[3] H. Rawson, «Inorganic Glass-forming Systems», chap. 6, Academic Press, New York, 1967, p. 97.

17 % et 40 % moles BaO. Dans les régions riches en oxyde borique on observe une large zone de liquation, marquée par une courbe typique d'immiscibilité « ouverte ».

Le système composant $Fe_2O_3-B_2O_3$ n'a pas été étudié jusqu'à présent.

L'étude des systèmes à oxyde de fer soulève bien de problèmes intéressants, mais elle se heurte aux difficultés expérimentales liées au maintien du fer dans un état de valence supérieur. Les études connues jusqu'à présent sont axées, dans la majorité des cas, sur l'apparition de la couleur aux faibles concentrations des ions de fer. [4,5]

Le présent ouvrage se propose de traiter des propriétés des verres à haute teneur en oxyde de fer du système $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$.

1. TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX

On a utilisé comme matières premières Fe_2O_3, $BaCO_3$ et H_3BO_3 chimiquement purs. La fusion a été effectuée dans des creusets d'alumine, dans un four électrique, aux températures de 1300—1450° avec un palier d'une heure. Les fontes étant très fluides, l'homogénéisation a été réalisée rapidement, seuls quelques mélanges ont dû être refondus. On a introduit les creusets directement à la température élevée, ce qui a permis de rendre minimes des pertes en oxyde de bore — déterminées par l'analyse chimique.

Les fontes obtenues ont été versées rapidement sur un bloc métallique, à froid, et laminées jusqu'à une épaisseur de 2—5 mm, afin de réaliser un refroidissement plus brusque.

La densité de ces matériaux a été établie par la méthode hydrostatique, avec une précision jusqu'à la quatrième décimale, en utilisant une balance analytique automatique.

Les indices de réfraction ont été déterminés par immersion, avec des liquides étalon et un microscope optique. On a choisi cette méthode parce que tous les verres sont opaques.

On a mesuré la microdureté avec un duromètre à pointe de diamant, avec un poids additionnel de 100 g. On a utilisé la méthode des granules, qui permet d'éliminer l'influence des tensions internes et de la pellicule hydrophobe, formée d'habitude sur la surface des échantillons polis.

Les traitements thermiques de cristallisation ont été effectués dans un four à moufle électrique VEB, qui maintient automatiquement la température, avec des erreurs de ± 5°.

Les analyses thermiques différentielles ont été effectuées avec un dérivatographe Pauleck, Erdey, Pauleck, à une vitesse normale de 10°/mn, pour un échantillon de 1—2 g, sous forme de poudre, passé au tamis de 10 000 mailles/cm^2.

L'étude des composants de cristallisation a été effectuée par analyse aux rayons X, en utilisant la méthode Debye-Scherer et un diffractomètre à cathode de cuivre (la raie CuK).

On a étudié l'évolution de la cristallisation à l'aide d'un microscope électronique. Les répliques à C + Pt ont été ombrés dans un vide de 10^{-4} atm. sous un angle de 45°. L'attaque chimique a été effectuée par HF 2 %, pendant 15'. On a constaté que le grossissement de 25 000 est le plus approprié, par rapport à la dimension des cristaux.

Les déterminations magnétiques ont été effectuées moyennant un galvanomètre balistique et un oscillographe électronique. Dans le cas du galvanomètre, on a utilisé des échantillons en forme de tore, tandis que pour l'oscillographe on a adopté, des tubes en verre ayant le diamètre de 8 mm, dans lesquels on a introduit le matériau étudié, sous forme de poudre.

---

[4] M. Borom, *Phys, and Chem. Glasses*, **8**, 203 (1967).

[5] C. Kurjian et E. Sigety, *Phys. and. Chem. Glasses*, **9**, 73 (1968).

2. RÉSULTATS DES TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX

2.1. *La formation du verre.* Le domaine de formation des verres dans le système Fe_2O_3—BaO—B_2O_3 peut être vu dans la figure 1.

L'existence de la phase vitreuse a été constatée au microscope, en examinant des lamelles minces et à l'analyse par rayons X.

Les verres obtenus ont une couleur noire, lustrée. Dès que la teneur en fer dépasse 30 %, les masses deviennent mates et même spongieuses, ayant l'aspect des fontes métalliques. En même temps on observe sur les diffractogrammes l'apparition de quelques faibles maxima. Les matériaux obtenus sont cristallisés grossièrement et ont une faible résistance mécanique.

Les verres ayant une teneur élevée en B_2O_3 présentent une démixtion visible, à cause du phénomène de liquation propre aux compositions à haute teneur en bore.

Dans les figures 2—4, on donne les courbes de densité (en g/cm^3), l'indice de réfraction et la microdureté (en kgf/mm^2) égales.

Les verres à haute teneur en bore ont les valeurs les plus faibles de la densité et de l'indice de réfraction et, dans les deux cas, ces valeurs augmentent en même temps que la teneur, en Fe_2O_3 et surtout en BaO. En ce qui concerne la microdureté, ses valeurs présentent une certaine inflexion qui sera discutée plus loin.

2.2. *La cristallisation du verre.* On a choisi préliminairement cinq compositions situées approximativement au centre du système vitreux (fig. 1). Pour ces verres, notés de 1 à 5, on a calculé les énergies d'activation du processus de cristallisation, en utilisant l'analyse thermique différentielle suivant une méthode décrite dans l'ouvrage précédent.[6] La capacité de cristallisation augmente aussi bien avec le pourcentage d'oxyde de fer qu'avec le pourcentage d'oxyde de barium, ce qu'on peut constater par la diminution des valeurs des énergies d'activation du processus de cristallisation (fig. 5).

Par l'analyse aux rayons X on peut observer la nature des phases cristallines séparées et l'ordre de leur séparation. On observe aussi l'influence de la température du traitement thermique pour le verre 3 (fig. 6, 7).

Dans la figure 8 on présente l'évolution de la cristallisation pour le même verre 3, étudié au microscope électronique (fig. 8).

A 600° on voit les premiers cristaux correspondant à l'apparition des premiers maxima sur les diffractogrammes. La forme stellaire est caractéristique pour le fer. Les masses traitées à 900° ont une structure cristalline bien développée, les cristaux ayant des dimensions d'approximativement 1 μ.

2.3. *Propriétés magnétiques.* Le processus de cristallisation opère des modifications importantes de toutes les propriétés des verres.[7] Dans cet

---

[6] E. Rusu, *Ind. Ușoară,* **16**, 605 (1969).

[7] E. Rusu, *Ind. Ușoară,* **15**, 28 (1968).

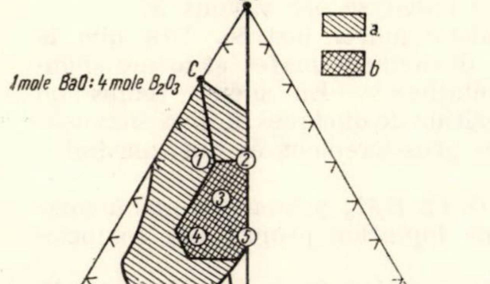

B₂O₃
a
b
1 mole BaO : 4 mole B₂O₃
C
1
2
3
4
5
BaO
A
Fe₂O₃
1 mole BaO : 1 mole Fe₂O₃

Fig. 1. — Le système $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$. a) Le domaine de formation des verres ; b) La place des masses magnétiques ; *1—5*, Les verres de référence.

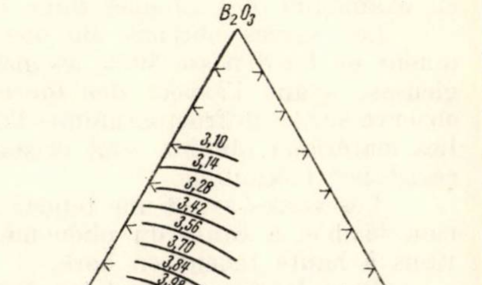


Fig. 2. — Densité des verres dans le système $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$.

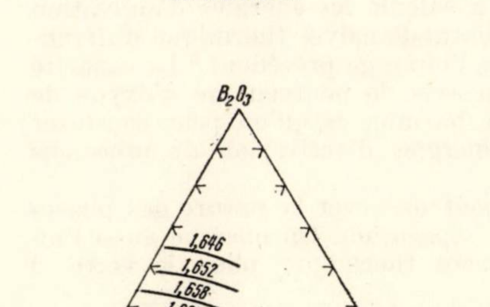


Fig. 3. — Indices de réfraction des verres du système $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$.

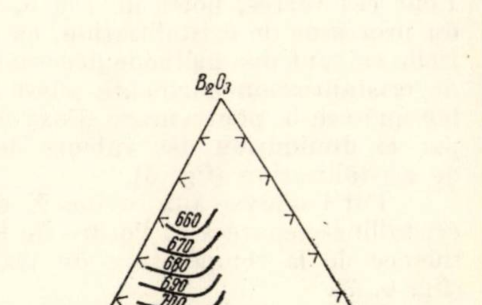


Fig. 4 — Microdureté des verres du système $Fe_2O_3-BaO-B_2O_2$.

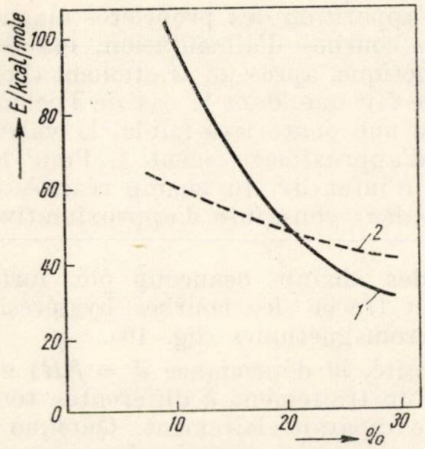


Fig. 5. — Variation de l'énergie d'activation du processus de cristallisation en fonction de la concentration en oxydes. *1*, en Fe_2O_3 ; *2*, en BaO.

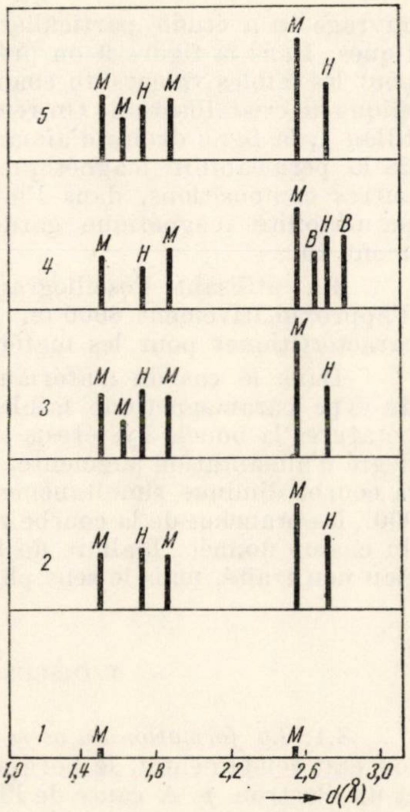


Fig. 6. — Les diffractogrammes des verres de référence (de 1 au 5) traités à 900° : →
$M = Fe_3O_4$; $H = \alpha Fe_2O_3$; $B = BaO.6Fe_2O_3$.

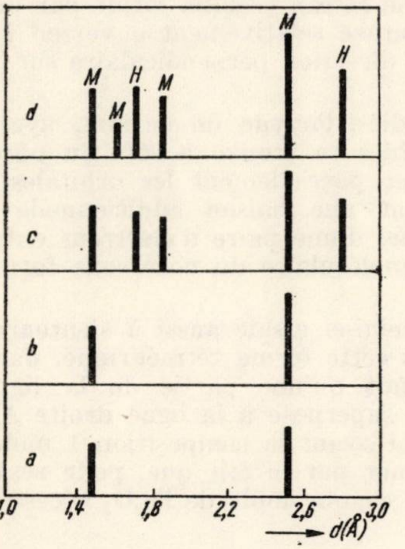


Fig. 7. — L'effet de la température du traitement thermique sur le processus de cristallisation (le verre 3) : a) verre traité à 600°/4 h ; b) verre traité à 700°/4 h ; c) verre traité à 800°/4 h ; d) verre traité à 900°/4h.

ouvrage on a étudié particulièrement l'apparition des propriétés magnétiques. Dans la figure 9 on présente les courbes d'aimantation, établies pour les faibles valeurs du champ magnétique, après un traitement thermique de cristallisation. On remarque le fait que, dans le cas de l'échantillon 1, la ligne droite d'aimantation a une pente très faible, la valeur de la perméabilité magnétique étant d'approximativement 1. Pour les autres compositions, dans l'intervalle d'intensité du champ réalisé, la perméabilité magnétique garde une valeur constante d'approximativement 10.

En utilisant l'oscillographe et des champs beaucoup plus forts, d'approximativement 8000 œ, on a pu tracer les courbes hystérésis, caractéristiques pour les matériaux ferromagnétiques (fig. 10).

Dans le cas du matériau non traité, la dépendance $J = f(H)$ est du type paramagnétique faible. Après un traitement à différentes températures la boucle hystérésis spécifique apparaît clairement. Quoique le degré d'aimantation augmente, la surface comprise entre les branches de la courbe diminue simultanément avec la température du traitement. A 900°, les branches de la courbe n'ont plus pu être séparées pour la valeur du champ donnée. L'allure de la courbe est semblable à celle du matériau non traité, mais le sens physique est totalement différent.

3. DISCUSSSION DES RÉSULTATS

3.1. *La formation du verre dans le système* $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$. Dans son état fondamental, le bore a sur sa couche de valence 2 électrons *s* et un électron *p*. A cause de l'hybridation sp^2, des éléments structuraux triangulaires plans se forment, qui se lient entre eux par des ponts d'oxygène, en formant des groupes boroxol. Le réseau résulté, formé par des groupes liés irrégulièrement, a une structure relativement ouverte.[8] La troisième orbitale *p*, qui s'étend dans la direction perpendiculaire sur le plan du triangle, reste inoccupée.

Du fait que, dans les verres étudiés, l'oxyde de barium, ayant des ions d'oxygène facilement polarisables se trouve à côté du bore, les électrons de ces ions peuvent utiliser partiellement les orbitales *p* du bore restées inoccupées, en formant une liaison additionnelle à caractère Π qui, à cause du partage partiel d'une paire d'électrons entre les deux atomes, stabilise la structure moléculaire du bore sous forme tétraédrique.

En ce qui concerne l'ion de fer, celui-ci essaie aussi à s'entourer de 4 atomes d'oxygène et d'entrer, sous cette forme tétraédrique, dans le réseau vitreux, à côté du bore. Le fait qu'une partie de la ligne de démarcation de la région vitreuse se superpose à la ligne droite AB — qui réunit la pointe B_2O_3 avec le point ayant la composition 1 moler BaO : 1 mole Fe_2O_3 — pourrait s'expliquer par le fait que, pour réaliser une coordination tétraédrique du fer, chaque mole de Fe_2O_3 nécessite la présence d'une mole de BaO.

---

[8] K. Ooka et T. Kishii, *J. Ceram. Assoc. Japan.*, **78**, 5 (1968).

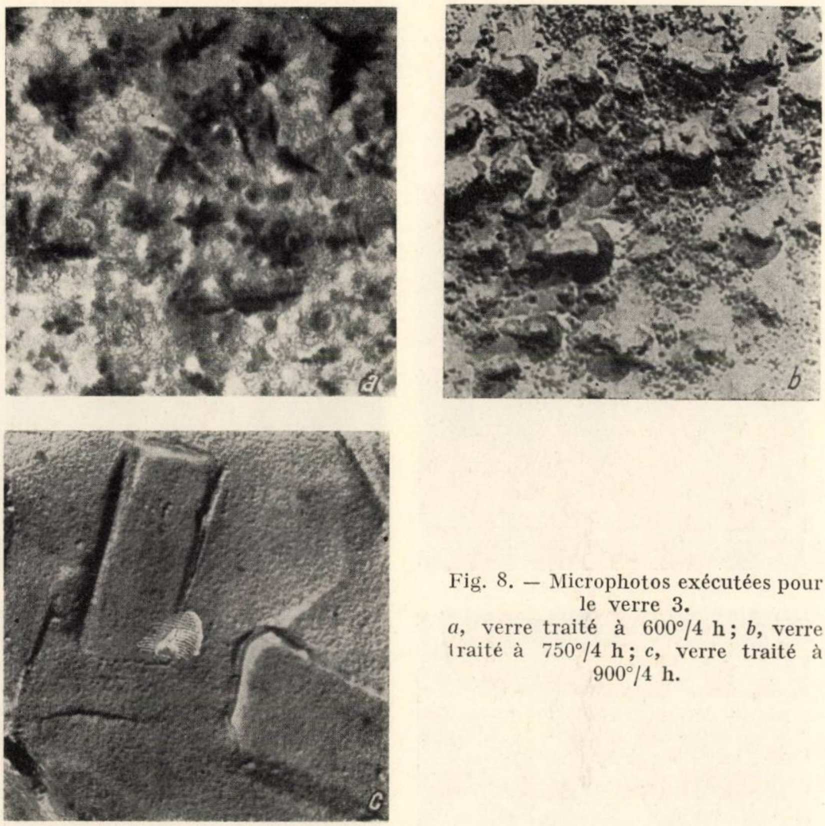


Fig. 8. — Microphotos exécutées pour le verre 3.
a, verre traité à 600°/4 h ; *b*, verre traité à 750°/4 h ; *c*, verre traité à 900°/4 h.

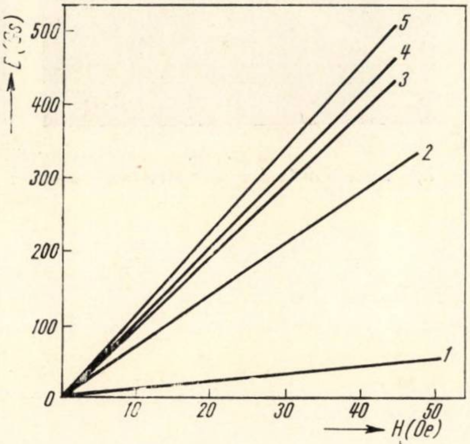


Fig. 9. — Courbes d'aimantation des masses cristallisées.
1 — *5* : Les verres de référence.

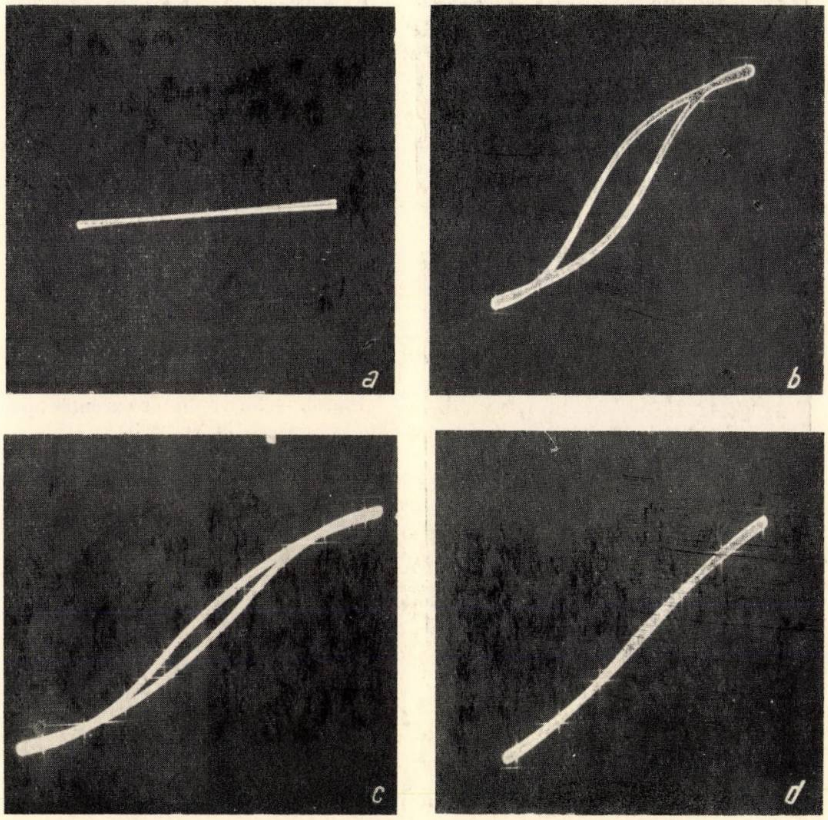


Fig. 10. — Courbes hystérésis pour le verre 3.
a) verre non traité ; *b*) verre traité à 600° ; *c*) verre traité à 750° ; *d*) verre traité à 900°.

Dans ce cas, le rôle du fer pourrait être comparé à celui de l'alumine dans les verres Cabal.[9] Conformément à la théorie d'Abe, la concentration critique à laquelle le bore modifie sa coordination de 3 à 4 est donnée par le rapport moléculaire 1 mole MO : 5 mole B_2O_3, c'est-à-dire que le rapport entre le bore à coordination tétravalente et le nombre total d'atomes de bore est de 1/5, indépendamment de la nature de l'oxyde métallique. Par l'application de ces considérations à un système ternaire et compte tenu du raisonnement exposé plus haut, on peut admettre que la ligne droite AC partage le domaine vitreux en deux régions distinctes. Il paraît que les inflexions apparues dans les valeurs de la microdureté — propriété particulièrement sensible aux modifications structurales — confirment cette hypothèse.

L'existence des ions non liés en ponts, à gauche de la ligne de démarcation, qui permettent l'établissement d'un réseau trimère plus développé aux dépens de l'apparition des ponts d'oxygène à deux liaisons datives, resserre la structure dans une carcasse, plus étroite, ce qui pourrait expliquer l'accroissement anormal de la densité et des indices de réfraction à l'addition de l'oxyde de barium, par rapport à ce qui devrait résulter de la règle de l'additivité simple.

3.2. *La cristallisation du verre.* Le système dans son entier manifeste une forte tendance vers la cristallisation. Dans le cas présent, la nucléation peut être attribuée à la coalescence successive des régions de séparations de phase jusqu'à ce que ces dernières atteignent des dimensions critiques, de manière que les phases les plus grandes coïncident avec les plus petits noyaux, ce qui assure la continuité du processus cinétique, de la séparation de phase jusqu'à la cristallisation.

En ce qui concerne l'apparition des microhétérogénéités existantes, elle peut être expliquée par le fait que, conjointement avec l'oxyde de bore, l'oxyde de fer à coordination tétraédrique agit comme formateur de réseau, ce qui fait que la microphase borique se forme à peu près indépendamment de la microphase ferrique, conduisant à la séparation des deux phases.

La structure initiale du réseau borique est caractérisée par une certaine flexibilité de l'angle de liaison B—O ; les cations ferriques sont dépourvus de cette flexibilité et, dans le cas où le réseau s'enrichit en cations de fer, ils sont ordonnés rigidement l'un envers l'autre, ainsi que par rapport aux ions d'oxygène qui les entourent.[10]

Les régions ordonnées structuralement de cette manière peuvent avoir des dimensions allant de quelques unités élémentaires jusqu'à la dimension des noyaux critiques (50 Å), en fonction du rapport entre les cations semi-formateurs de réseau et les cations formateurs de réseau.

A 600° les premiers cristaux de magnétique apparaissent, qui constituent une phase de non-équilibre, comme l'hématite qui se sépare immédiatement après.

---

[9] A. E. Owen, *Phys. and Chem. Glasses*, **2**, 87 (1961).

[10] M. Layton et A. Herczog, *Glass Techn.*, **10**, 50 (1969).

La température élevée accroît l'intensité de la cristallisation, ce qui ressort tant des microphotos de la figure 8 que des diffractogrammes de la figure 7, où à part les lignes correspondant aux valeurs de d(Å) de 2,53 et 1,48, apparaît aussi la ligne 1,69. Toutefois, l'élévation de la température ne cause pas de modifications dans la nature des phases séparées.

3.3. *Les propriétés magnétiques.* Les verres non traités thermiquement n'ont pas de comportement magnétique, parce que les ions de fer se trouvent dans un état de dilution avancée. Les propriétés magnétiques dépendent tant de la distance entre les deux ions magnétiques et l'ion d'oxygène, que de l'angle formé entre eux.

Par l'accroissement de la teneur en Fe_2O_3, dans certaines conditions, de microphases ferriques apparaissent, qui augmentent quand la température s'élève. L'apparition des propriétés magnétiques coïncide avec le moment où la concentration de ces microphases atteint une certaine valeur critique.

A la suite de la formation des cristaux et de l'apparition de structures ordonnées, l'interaction des spins voisins s'exerce plus fortement, jusqu'à ce que tous les spins s'orientent et l'aimantation devienne maxime.[11]

Du point de vue de l'application, l'allure des courbes hystérésis garantit de faibles valeurs pour les pertes par hystérésis. De plus, puisque le matériau présente une conductibilité électrique relativement basse, les pertes dues aux courants tourbillonnaires sont insignifiantes elles aussi. Ces caractéristiques, ainsi que la constance des valeurs de la perméabilité dans un grand intervalle de champ permettent l'utilisation de la vitrocéramique magnétique réalisée dans la technique des hautes fréquences.

CONCLUSIONS

1. On a établi les limites de formation du verre dans le système $Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$ — système pas encore étudié. On a souligné l'analogie avec les verres Cabal — confirmée par les données expérimentales — en partant de la tendance de s'écraner de l'ion de fer.

2. On a établi l'existence du processus de séparation de phases, apparu à cause de la tendance des ions de fer et de bore de s'entourer chacun de quatre ions d'oxygène non liés en ponts. Ces microphases se transforment en croissant en noyaux stables. On a étudié le processus de cristallisation par analyse aux rayons X et à l'aide du microscope électronique. Par cristallisation on a obtenu des masses microcristallines ayant la dimension des cristaux d'approximativement 1 μ.

---

[11] H. Smith, «Ferrits», chap. I, Academic Press, New York, 1965.

3. On a déterminé les propriétés magnétiques des masses vitrocéramique obtenues. On a constaté une dépendance de l'induction magnétique en fonction de la grandeur du champ magnétique extérieur de nature ferromagnétique et le resserrement de la courbe hystérésis parallèlement au traitement thermique. En tenant compte des caractéristiques magnétiques du matériau, on a prévu son utilisation dans la technique des hautes fréquences.

Les auteurs expriment leur reconnaissance au Dr Cioara et à l'ingénieur Butucescu de l'Institut de Recherches sur les Matériaux de Construction de Bucarest, pour leur contribution aux déterminations exécutées au microscope électronique.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2* 275–284 (1971)

DOSAGE FRÉQUENTOMÉTRIQUE DE L'OR DANS LES LESSIVES DE CYANURATION PAR SPECTROMÉTRIE DE FLUORESCENCE DE RAYONS X

C. LITEANU * et ŞT. MIHÁLKA **

Université « Babeş-Bolyai », Cluj, Chaire de Chimie Analytique, 11,
str. Arány Janos *
Institut de Recherches Minières, Baia Mare **

Reçu le 20 août 1970

On expose le principe de la méthode fréquentométrique d'analyse, reposant sur la relation entre la concentration et la fréquence des essais positifs. Quelle que soit la loi de répartition des fréquences, on peut établir expérimentalement une function d'étalonnage $F_m(C) = \varphi(C)$, dans le domaine de réaction dit incertain, au-dessous de la limite d'identification, donc dans le domaine analytiquement non investigable par des méthodes reposant sur une fonction d'étalonnage $P = f(C)$. On donne les conditions expérimentales pour le dosage de l'or dans les lessives de cyanuration par discrimination des essais positifs à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X. On montre que les concentrations aussi bien que les oscillations du fond et celles du signal analytique ont une répartition lognormale.

Toute méthode analytique repose sur la valorisation d'une fonction d'étalonnage $P = f(C)$, P étant une propriété physique du système, dont les valeurs sont mesurables, et C étant la concentration de la substance à déterminer. On travaille évidemment dans le domaine des concentrations plus fortes que la limite de détermination C_d, domaine où les valeurs du signal analytique diffèrent des valeurs des oscillations du fond avec une certitude statistique[1].

Le domaine d'application des méthodes d'analyse reposant sur la valorisation de la fonction d'étalonnage est représenté sur la figure 1. Il en résulte que le domaine de concentration $O - C_d$ ne peut être investigué par les méthodes analytiques usuelles.

Dans trois ouvrages [2-4] nous avons démontré du point de vue théorique et pratique la possibilité des déterminations analytiques au-dessous de la limite de perceptibilité, à condition que les valeurs des concentrations ne soient pas mises en corrélation avec les valeurs d'un paramètre physique P, mais avec celles d'un paramètre mathématique, la fréquence cumulée d'apparition $F(C)$ d'un phénomène (couleur, précipité, etc.), dans le cadre d'une expérimentation répétée (analyse fréquentométrique[3]).

---

[1] R. Püschel, *Mikrochim. Acta*, **1968**, 82.
[2] C. Liteanu et I. Florea, *Mikrochim. Acta*, **1966**, 983.
[3] C. Liteanu et R. Alexandru, *Mikrochim. Acta*, **1968**, 639.
[4] C. Liteanu, *Mikrochim. Acta*, **1970**, 715.

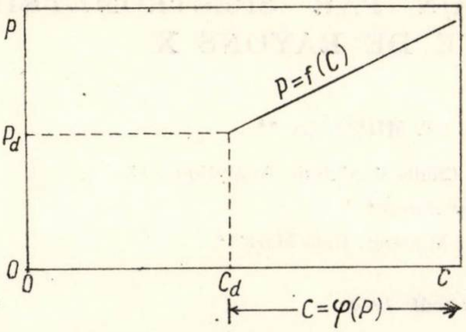


Fig. 1. — Domaine d'application des méthodes d'analyse reposant sur la function d'étalonnage $P = f(C)$.

Cette possibilité est suggérée par l'expression de la loi de distribution des fréquences, indépendamment de la loi de répartition de ces fréquences. Pour des distributions du type continu on peut écrire

$$F(x) = P(X \leqslant x) = \int_{-\infty}^{C} f(x)\, dx = \varphi(x) \tag{1}$$

Si la variable aléatoire est justement la quantité de substance de la prise d'essai, qui peut prendre les valeurs seulement de O à a (a étant 100 % ou le poids pesé), la formule (1) s'écrit

$$(F(C) = P(c \leqslant C) = \begin{cases} 0 & C = 0 \\ \int_0^C f(C)\,\mathrm{d}C = \varphi(C) & 0 < C < a \\ 1 & C = a \end{cases} \tag{2}$$

Si les fréquences ont une distribution discrète, on peut écrire

$$F(x) = P(X \leqslant x_k) = \sum_{i=-\infty}^{k} p(x_i) = \varphi(x) \tag{3}$$

Si la variable aléatoire représente la concentration c, l'on a

$$F(C) = P(c \leqslant C_k) = \begin{cases} 0 & C = 0 \\ \sum_{i=0}^{k} p(C_i) = \varphi(C) & 0 < C < a \\ 1 & C = a \end{cases} \tag{4}$$

En principe, on pourrait donc utiliser la fonction $F(C) = \varphi(C)$ comme fonction d'étalonnage pour toute analyse (tout mesurage) si on pouvait déterminer la fréquence cumulée correspondante.

Dans le domaine des concentrations au-dessous de la limite de détermination C_d le procédé est applicable seulement à condition qu'on puisse établir une relation fréquence-concentration par une autre voie que celle des mesurages quantitatifs. Dans ce but, on suppose qu'on prélève m prises d'essais « identiques » de la solution à analyser, solution de concentration C_k, et qu'on les soumet au « même » traitement analytique (adjonction de réactifs, évaporation en étincelle ou en arc, irradiation aux rayons X, pulvérisation dans la flamme, etc). Si la concentration C est plus importante que la concentration de perceptibilité C_p, tous les essais seront positifs, c'est-à-dire le signal analytique sera différent du fond. La valeur du signal analytique ne sera pas la même pour toutes les m prises d'essais, puisqu'elle apparaît comme le résultat de l'action d'un grand nombre de facteurs.

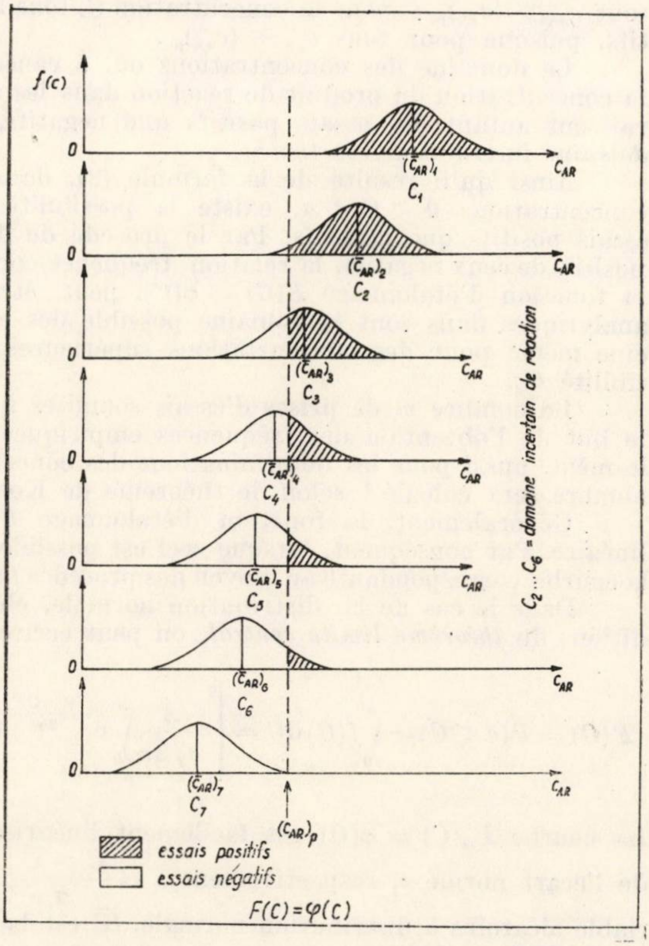

f(C)
0
$(\bar{C}_{AR})_1$
C_{AR}
C_1
0
$(\bar{C}_{AR})_2$
C_{AR}
C_2
0
$(\bar{C}_{AR})_3$
C_{AR}
C_3
0
$(\bar{C}_{AR})_4$
C_{AR}
C_4
0
$(\bar{C}_{AR})_5$
C_{AR}
C_5
0
$(\bar{C}_{AR})_6$
C_{AR}
C_6
0
$(\bar{C}_{AR})_7$
C_{AR}
C_7
$(C_{AR})_p$
$C_2 \dots C_6$ = domaine incertain de réaction
▨ essais positifs
☐ essais négatifs
$F(C)=\varphi(C)$

Fig.2.—Exemple concernant la relation entre les fréquences empiriques $F_m(C)$ et les valeurs de la concentration C_i ($C < C_d$).

Effectuant la même expérimentation avec des échantillons de concentrations de plus en plus petites, la probabilité d'apparition d'essais positifs, c'est-à-dire dont le signal se détache du fond n'est pas exclue, mais elle est très faible.

Une telle expérimentation est donnée sur la figure 2.

Si on met c_{AR} = la concentration du produit de réaction et $(c_{AR})_P$ = = la concentration du même produit de réaction qui peut encore être décelée, détachée donc du fond, on voit que pour la concentration C_2 quelques-uns des m essais seront négatifs, puisque pour eux $c_{AR} < (c_{AR})_P$. Pour la concentration C_1 tous les m essais seront positifs, puisque pour tous $c_{AR} > (c_{AR})_p$; pour la concentration C_7 tous les m essais seront négatifs, puisque pour tous $c_{AR} < (c_{AR})_p$.

Le domaine des concentrations où, à cause de la distribution de la concentration du produit de réaction dans les m prises d'essais, apparaissent autant des essais positifs que négatifs, est désigné comme le *domaine incertain de réaction* [5]

Ainsi qu'il résulte de la formule (2), dans tout le domaine des concentrations $0 < C < a$, existe la possibilité d'apparition tant des essais positifs que négatifs. Par le procédé de discrimination des essais positifs de ceux négatifs, la relation fréquence-concentration, c'est-à-dire, la fonction d'étalonnage $F(C) = \varphi(C)$, peut être employée à des fins analytiques dans tout le domaine possible des concentrations, en principe même pour des concenrtations supérieures à la limite de perceptibilité C_p.

Le nombre m de prises d'essais soumises à la discrimination dans le but de l'obtention des fréquences empiriques $F_m(C)$ sera évidemment le même aussi pour les déterminations des concentrations inconnues. Ce nombre sera calculé [2] selon le théorème de Kolmogorov[6].

Généralement, la fonction d'étalonnage $F_m(C) = \varphi(C)$, n'est pas linéaire. Par conséquent, lorsque ceci est possible, on tâche de linéariser la courbe correspondante au moyen des procédés mathématiques habituels.

Dans le cas de la distribution normale, c'est-à-dire dans les conditions du *théorème limite central*, on peut écrire

$$F(C) = P(c \leqslant C) = \int_0^C f(C)\,\mathrm{d}C = \begin{cases} 0 & C = 0 \\ \dfrac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}}\displaystyle\int_0^C \mathrm{e}^{-\frac{(C-\overline{C})^2}{2\sigma^2}}\,\mathrm{d}C & 0 < C < a \\ 1 & C = a \end{cases} \qquad (5)$$

La courbe $F_m(C) = \varphi(C)$ est facilement linéarisable par l'intermédiare de l'écart normé z, respectivement $z = \dfrac{C - \overline{C}}{\sigma}$, qui est aussi une variable aléatoire à distribution normale. ($\overline{C}$ est la concentration pour laquelle $F(C) = 0{,}5$.)

Par substitution en (5) et intégration de z_1 à z_2, et compte tenu du théorème de Glivenko[7] on obtient : $F_m(C) = P(0 < C < a) = 0{,}5 \pm$ $\pm\ \Phi(z)$, $\Phi(z)$ étant la fonction de Laplace dont les valeurs figurent dans les tableaux[8]. Pour $F_m(C) < 0{,}5$, $(C < \overline{C})$, z est négatif c'est-à-dire : $C = \overline{C} - \sigma z$ et $\Phi(z) = 0{,}5 - F_m(C)$. Pour $F_m(C) > 0{,}5$ $(C > \overline{C})$, z est positif, c'est-à-dire : $C = \overline{C} + \sigma z$ et $\Phi(z) = F_m(C) - 0{,}5$. L'équation linéaire d'étalonnage est : $C = \overline{C} + \sigma z$ et la courbe d'étalonnage sera une droite ayant la forme de celle de la figure 3.

---

[5] F. Emich, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **43**, 10 (1910).

[6] I. V. Dunin-Barkovski et N. V. Smirnov, « Teoria veroiatnosti i matematicheskaia statistika v teknike," I Ciast, Gosud. izd. tekhn. teoret. lit., Moscou, 1955, p. 289.

[7] B. V. Gnedenko, J. K. Belyaev et A. D. Solovyev, « Matematicheskie metody v teorii nadeshnosti », Izd. Nauka, Moscou, 1965, p. 59.

[8] l.c.[6] p. 499.

L'opération de discrimination, respectivement celle d'identification des essais positifs ou négatifs peut être realisée non seulement par des intruments mais aussi par automatisation. Il faut aussi préciser que les déterminations doivent être exécutées dans les mêmes conditions que lors de l'obtention de la courbe d'étalonnage. De ce point de vue, un problème très important est la « stabilité » du procédé technique employé, car les résultats obtenus seront acceptables seulement si depuis l'obtention de la courbe d'étalonnage nulle modification significative n'est intervenue dans le fonctionnement du « dispositif » qui effectue l'analyse (opérations analytiques + discrimination).

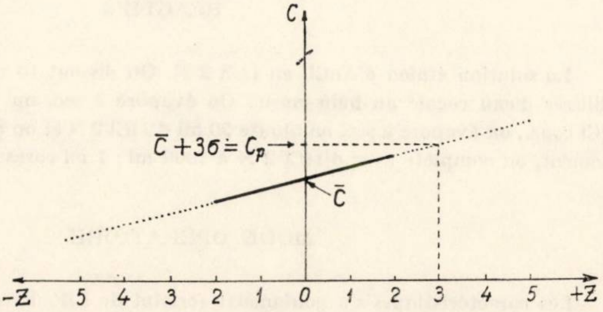


Fig. 3. — Linéarisation de la courbe d'étalonnage $F_m(C) = \varphi(C)$ dans le cas de la distribution normale, par l'intermédiaire de l'écart normé, respectivement $C = \overline{C} + \sigma z$.

Pour l'obtention de la courbe d'étalonnage on agit de la manière suivante : de la solution (du système) qui contient la substance à déterminer, on prend *m* essais (échantillons). On ajoute à chacun le réactif (chimique) ou on le soumet à l'action d'un agent physique (flamme, rayons X, arc, etc.). Si tout les essais sont positifs, on dilue (étend) jusqu'à l'apparition de quelques essais négatifs. On prend puis N concentrations et pour chacune, dans des conditions « identiques », on obtient n_1, n_2 , n_N essais positifs, respectivement N valeurs de la fonction empirique de répartition. On a

$$F_m(C_1) = \frac{n_1}{m}, \quad F_m(C_2) = \frac{n_2}{m}, \ldots, F_m(C_N) = \frac{n_N}{m}$$

La courbe d'étalonnage est représentée en coordonnées $F_m(C)$, C ou C, z après linéarisation par l'intermédiaire de l'écart normé z (distribution normale).

La méthode fréquentométrique a été utilisée par nous pour doser l'or dans les lessives de cyanuration par spectrométrie fluorescente de rayons x.

APPAREILLAGE

Pour exciter le spectre caractéristique de l'or, nous avons employé un générateur de rayons X du type TUR–M–61, aux caractéristiques : goniomètre horizontal HZG–1, anode en tungstène, tension 40 kV, intensité 25 mA, raie Au Lβ_1, détecteur d'interférence VA–330, compteur d'impulsions NZQ–615, durée de mesurage 1 minute.

RÉACTIFS

La solution étalon d'$AuCl_3$ en HCl 2 N. On dissout 10 mg d'or métallique en quelques millilitres d'eau régale au bain-marie. On évaporé à sec, on reprend avec quelques gouttes d'HCl conc., on évapore à sec, on ajoute 20 ml d'HCl 2 N et on porte à l'ébullition. Après refroidissement, on complète avec d'HCl 2 N à 1000 ml ; 1 ml corespond à 10 μg Au.

MODE OPÉRATOIRE

Les caractéristiques du goniomètre (cristal de LiF, lit d'air) ont permis l'emploi de la raie Lβ_1 de l'or. Pour avoir une intensité (nombre d'impulsions) suffisante, la tension du tube de rayons X a été réglée à environ 4–5 fois plus forte que le potentiel d'excitation de la raie choisie, donc à 40 kV, l'intensité du courant à 25 mA ; la tension du compteur a été de 1400 V. Les impulsions ont été comptées pendant une minute.

LA COURBE D'ÉTALONNAGE

On a pris de la solution étalon d'$AuCl_3$, au moyen d'une microburette, les quantités 0,15, 0,25, 0,40, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 ml correspondant à : 1,5, 2,5, 4,0, 5,0, 7,5, 10,0 et 12,5 μg Au chacune en 20 essais, sur le support à prises d'essais du spectromètre. Après évaporation du solvant sous la lampe d'irradiation infrarouge, on a compté les impulsions correspondantes. Le critère de discrimination a été la différence d'avec le fond (déterminé pour chaque prise d'essai). Nous avons considéré positif l'essai pour lequel le nombre d'impulsions sur la raie de l'or a dépassé le nombre d'impulsions du fond. Dans le tableau 1 sont présentés les résultats obtenus. Sur la figure 4 sont portées les courbes $F_m(C) = \varphi(C)$ et $F_m(C) = \varphi(\log C)$. Sur la figure 5 est portée la courbe d'étalonnage $\log(C) = f(z)$.

Tableau 1

Répartition des fréquences pour une solution d'$AuCl_3$ dans HCl 4 N – vaporation, les essais étant examinés d'un spectromètre de fluorescence X, type TUR-M-61

N°	C μg Au	log C	Nombre d'essais	Essais positifs	$F_m(C)$	$\Phi(z)$	z
1	10,0	1,000	20	19	0,95	0,45	+1,64
2	7,5	0,875	20	18	0,90	0,40	+1,28
3	5,0	0,699	20	16	0,80	0,30	+0,84
4	4,0	0,602	20	13	0,65	0,15	+0,38
5	2,5	0,398	20	7	0,35	0,15	−0,38
6	1,5	0,176	20	2	0,10	0,40	−1,28

Il faut remarquer que dans le domaine des concentrations étudié, la répartion des fréqunces est lognormale.

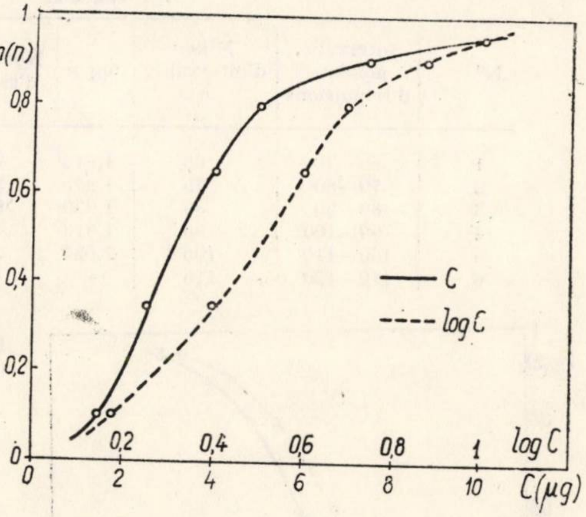


Fig. 4. — Répartition des fréquences d'apparition des essais positifs pour une solution d'$AuCl_3$ en HCl 4 N (évaporation), pour un spectromètre de fluorescence X. Courbe continue : $F_m(C) = \varphi(C)$; courbe pointillée : $F_m(C) = \varphi(\log C)$.

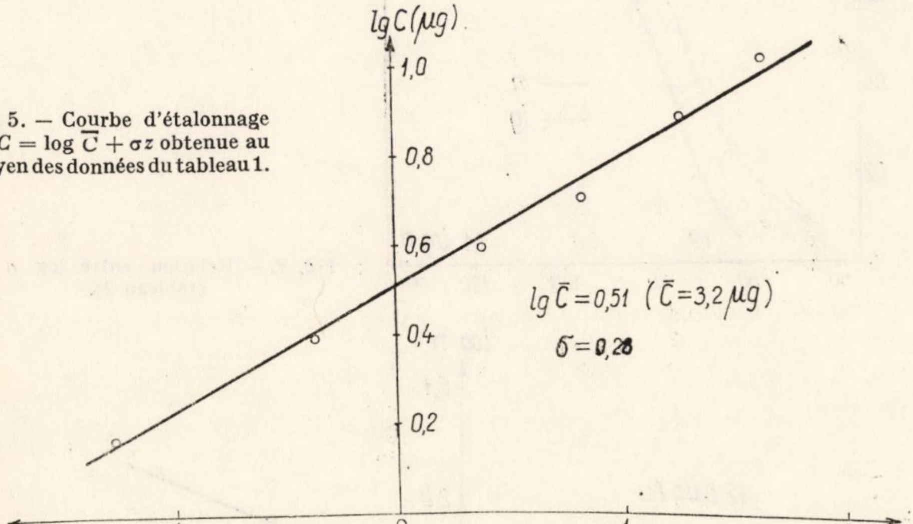


Fig. 5. — Courbe d'étalonnage $\log C = \log \overline{C} + \sigma z$ obtenue au moyen des données du tableau 1.

Dans le tableau 2 sont portées les fréquences des fluctuations du fond. Sur la figure 6 est figurée la courbe correspondante $F_m(n) = \varphi(\log n)$ respectivement $\varphi(n)$ et sur la figure 7 la courbe $\log n = f(z)$.

On remarque que les fréquences des fluctuations du fond ont une répartition lognormale.

Dans le tableau 3 sont portées les fréquences des fluctuations du signal analytique (fond + 12,5 µg Au). Sur la figure 8 est représentée la courbe $F_m(n) = \varphi(\log n)$, respectivement $\varphi(n)$ et sur la figure 9 la courbe $\log n = f(z)$.

On remarque que les fluctuations du signal analytique aussi ont une répartition lognormale dans ces conditions.

Tableau 2

Répartition des fréquences des oscillations du fond d'un spectromètre de fluorescence X, type TUR-M-61

N°	Intervalle, nombre d'impulsions	Milieu d'intervalle, n	log n	Nombre d'essais	$F_m(n)$	$\Phi(z)$	z
1	60–70	65	1,813	2	0,10	0,40	−1,28
2	70–80	75	1,875	5	0,35	0,15	−0,39
3	80–90	85	1,929	6	0,60	0,10	+0,26
4	90–100	95	1,978	4	0,80	0,30	+0,84
5	100–110	105	2,021	2	0,90	0,40	+1,28
6	110–120	115	—	1	1	0,50	—

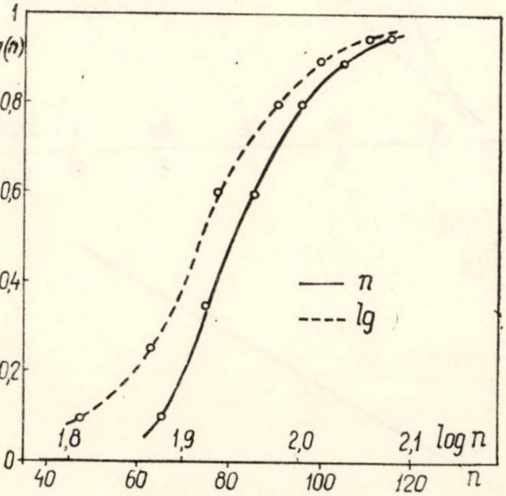


Fig. 6. — Répartition des fréquences des oscillations du fond d'un spectromètre de fluorescence X, type TUR–M–61 (tableau 2).

Fig. 7. — Relation entre log *n* et *z* (tableau 2).

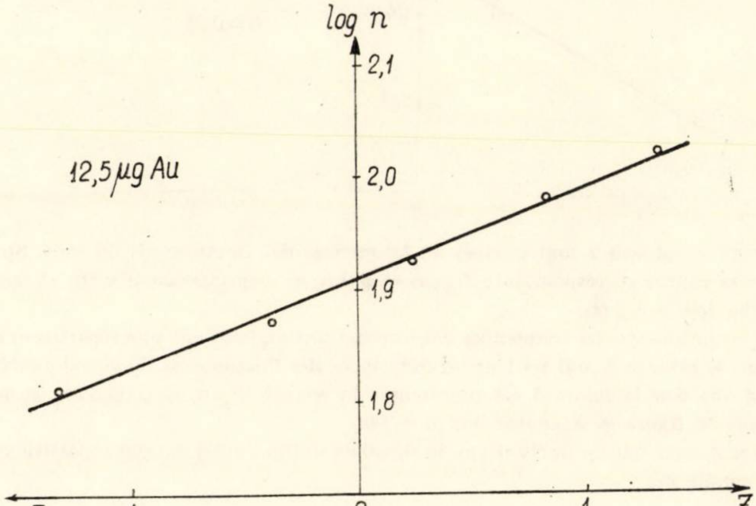


Tableau 3

Répartition des fréquences du signal analytique (oscillations du fond + 12,5μg Au ; $AuCl_3$ dans HCl 4N – évaporation), les essais étant examinés à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X, type TUR-M-61

N°	Intervalle, nombre d'impulsions	Milieu d'intervalle, n	log n	Nombre d'essais	$F_m(n)$	Φ (c)	z
1	90–100	95	1,978	4	0,20	0,30	−0,84
2	100–110	105	2,021	6	0,50	0,00	0,00
3	110–120	115	2,060	4	0,70	0,20	+0,53
4	120–130	125	2,097	2	0,80	0,30	+0,84
5	130–140	135	2,130	2	0,90	0,40	+1,28
6	140–150	145	—	2	1	0,50	—

Fig. 8. — Répartition des fréquences du signal analytique (oscillations du fond + 12,5 μg Au) avec un spectromètre de fluorescence X, type TUR—M—61 (tableau (3). →

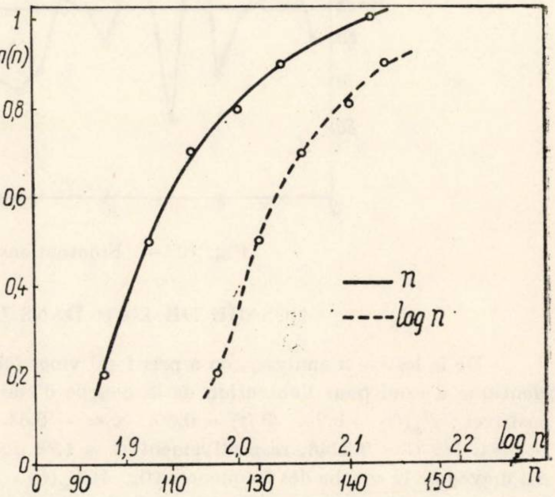
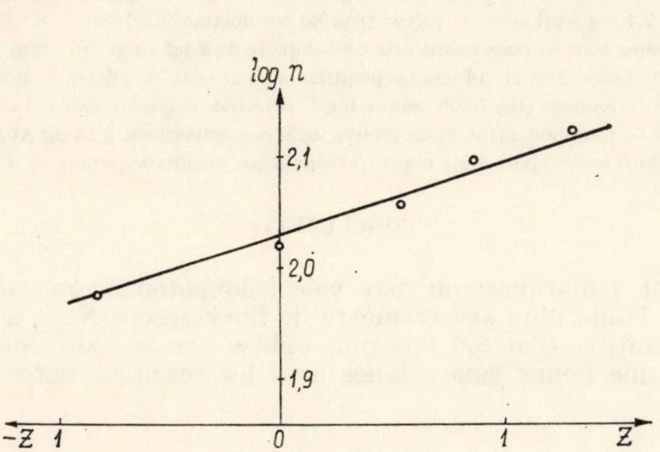


Fig. 9. — Relation entre log n et z (tableau 3). ↓



Sur la figure 10 sont portées les fluctuations du fond pour lesquelles $\overline{n}_f = 86$, $\log n = 1,932$ et $s_f = 5,94.10^{-2}$, de sorte que pour une probabilité de 99 %[1], $t_{k=19} = 2,89$, $ts_f = 0,172$. On a alors $(\log n)_d = 1,932 + 0,172 = 2,104$ et $n_d = P_d = 127$. Puisque $\overline{n}_f = 86$ et $\overline{n}_{f+12,5\ \mu g\ Au} = 114$, il résulte que pour $P_d = 127$ impulsions/minute, on aura la limite de détermination $C_d = 17,8\ \mu g$ Au.

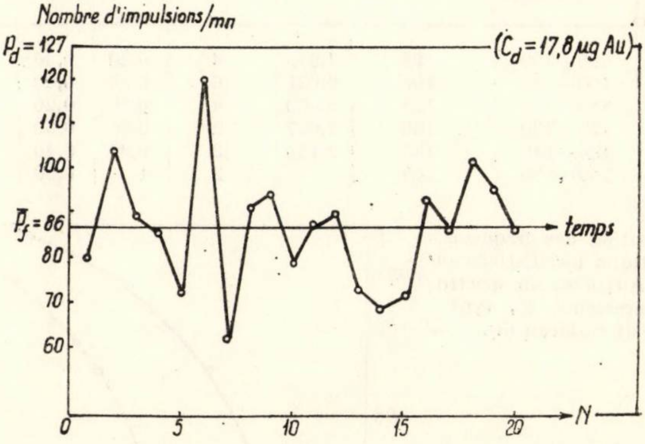


Fig. 10. — Fluctuations du fond.

DOSAGE DE L'OR DANS LES LESSIVES

De la lessive à analyser, on a pris 1 ml vingt fois dans des essais soumis à un traitement identique à celui pour l'obtention de la courbe d'étalonnage. De 20 prises d'essais, 4 ont été positives : $F_m(C) = 0,20$, $\Phi(z) = 0,30$, $z = -0,84$. Sur la figure 5, on trouve pour $z = -0,84$, $\log C = 0,2748$, respectivement $C = 1,88\ \mu g$ Au/ml, correspondant à 1,88 mg Au/l. Au moyen de la courbe des fréquences (fig. 4) $F_m(C) = \varphi(C)$ on trouve 2 µg Au/ml et au moyen de la courbe de fréquence $F_m(C) = \varphi(\log C)$ on trouve 1,91 µg Au/ml, la moyenne étant 1,93 mg Au/l, 2,1 mg Au/l étant la valeur trouvée par docimasie (erreur — 8 %).

De la même lessive, nous avons pris une aliquote de 2 ml vingt fois dans des essais parallèles, trouvant cette fois-ci 14 essais positifs. $F_m(C) = 0,70$, $\Phi(z) = 0,20$, $z = +0,53$; sur la courbe d'étalonnage (fig. 5) on trouve $\log C = 0,6584$, respectivement $C = 2,28\ \mu g$ Au/ml. Sur les courbes de fréquences (fig. 4) on trouve 2,15, respectivement 2,14 µg Au/ml, la moyenne étant 2,19 mg Au/l par rapport à 2,1 mg Au/l trouvés par docimasie (erreur + 4 %).

CONCLUSIONS

Il faut remarquer que par voie fréquentométrique et par discrimination à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X on a pu déterminer des quantités d'or 8,6 fois plus faibles que la limite de détermination, avec une bonne concordance avec les résultats obtenus par docimasie.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2* 285–292 (1971)

POLYMÈRES ORGANIQUES PHOSPHORYLÉS. IV *
LA PHOSPHORYLATION DU POLYSTYRÈNE EN PRÉSENCE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

FL. POPESCU

Institut de Chimie macromoléculaire « P. Poni »,
41 A, Aleea Gr. Ghica Vodă, Jassy

Reçu le 25 août 1970

La phosphorylation du polystyrène a été effectuée dans un mélange de trichlorure de phosphore-hydrocarbure aromatique-trichlorure d'aluminium, sans apport d'énergie thermique. Les conditions dans lesquelles a lieu la phosphorylation plaident en faveur d'une réaction de précipitation. On a mis en évidence l'existence des liaisons —P—O—P— dans le polymère phosphorylé.

Dans des travaux antérieurs[1,2] nous avons constaté que la phosphorylation du polystyrène dissous dans le trichlorure de phosphore, en présence du trichlorure d'aluminium et aux températures de 70—80°, conduit aux produits hétérogènes à cause de la formation d'une quantité de phosphore diarylé qui réticule partiellement le polymère.

Afin d'effectuer la phosphorylation du polystyrène dans des conditions qui ne permettent pas la formation du phosphore diarylé nous sommes partis du fait connu [3] que le trichlorure d'aluminium se dissout dans un mélange de benzène, toluène ou *o*-, *m*-, *p*-xylène et trichlorure de phosphore. Le trichlorure d'aluminium étant insoluble dans le trichlorure de phosphore et très peu soluble dans les hydrocarbures aromatiques (jusqu'à 0,9 % à 70—80°),[4] la formation d'un complexe ternaire responsable de la dissolution du trichlorure d'aluminium est possible.

La phosphorylation des hydrocarbures aromatiques en présence du trichlorure d'aluminium est saisissable à 50—60° et est accompagnée de la formation d'acide chlorhydrique. [1,2,5,6].

---

* IIIe partie : Fl. Popescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1355 (1970).

[1] Fl. Popescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 977 (1968).

[2] Fl. Popescuu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1525 (1969).

[3] A. Michaelis et C. Panek, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **13**, 653 (1880).

[4] C. A. Thomas, « Bezvodnyi hloristyi aliuminii v organocheskoi khimii", Izdatelstvo inostrannoi literatury, Moscou, **1949**, p. 32.

[5] G. M. Kosolapoff et W. F. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2020 (1947).

[6] Ho-Ping-Lum et Lung-Rei-Chien, *Acta Chim. Sinica*, **24**, 295 (1958).

Nous avons constaté que le polystyrène dissous dans un mélange de trichlorure de phosphore-trichlorure d'aluminium-hydrocarbure aromatique fixe du phosphore et précipite de la solution (tableau 1). Le phénomène a été mis en évidence dans un intervalle de température compris entre + 30° et — 31°. Au-dessous de — 31°, la solution initiale durcit et en conséquence la précipitation du polymère phosphorylé n'a plus lieu. Dans les mêmes conditions l'hyrdocarbure aromatique ne peut être phosphorylé (tableau 2).

Tableau 1

Phosphorylation du polystyrène en présence des hydrocarbures aromatiques

Durée = 6 heures, t° = 21°, masse moléculaire du polystyrène utilisé = 144 700. Rapport molaire entre les réactants = polystyrène (unité structurelle) : PCl_3 : $AlCl_3$: hydrocarbure aromatique = 1 :4,25 ;1,25 :4,25.

N°	Hydrocarbure aromatique	P %
1	benzène	3,65
2	toluène	3,45
3	*o*-xylène	3,20
4	*m*-xylène	3,55
5	*p*-xylène	3,18

Tableau 2

Phosphorylation du polystyrène à différentes températures

Durée = 6 heures, masse moléculaire du polystyrène utilisé = 144 700. Rapport molaire = polystyrène : PCl_3 : $AlCl_3$: toluène = 1 :4,25 :1,25 :4,25

N°	Température	P%
1	+27°	3,38
2	+20°	3,45
3	+20°	3,22
4	−10°	2,1
5	−31°	0,8

La phosphorylation observée a des analogies avec les réactions réversibles dans lesquelles l'équilibre est déplacé à droite à la suite de la précipitation du produit formé.

Dans le cas considéré, nous supposons que la précipitation du polystyrène est due à la formation d'un complexe ternaire : polystyrène + $+ \underset{\text{(solution)}}{\text{hydrocarbure}}$ aromatique. $PCl_3.AlCl_3 \rightleftarrows$ Polystyrène. $\underset{\text{(précipité)}}{PCl_3.AlCl_3}$ + + hydrocarbure aromatique.

Le fait qu'on n'a pas observé de dégagement d'acide chlorhydrique dans les conditions indiquées justifie l'hypothèse.

Par l'hydrolyse, on obtient du polystyrène phosphorylé contenant de l'acide phosphoneux.

La durée de la synthèse et la quantité d'hydrocarbure aromatique ont une influence limitée sur la croissance de la teneur en phosphore (fig. 1). Quand le gel formé dans la solution durcit, la croissance de la teneur en phosphore cesse.

Si le toluène est partiellement remplacé par le cyclohexane, la teneur en phosphore baisse.

Du fait que le trichlorure d'aluminium ne se dissout pas dans un mélange de trichlorure d'aluminium et de cyclohexane, il résulte que la dissolution du trichlorure d'aluminium dans un mélange d'hydrocarbure aromatique et de trichlorure de phosphore facilite la phosphorylation du polystyrène (tableau 3).

Si la quantité de trichlorure d'aluminium croît, on n'obtient pas une croissance correspondante de la teneur en phosphore, fait qui indique aussi une réaction de précipitation, la réaction ne continuant plus après la fixation de la quantité de phosphore nécessaire à la formation du précipité.

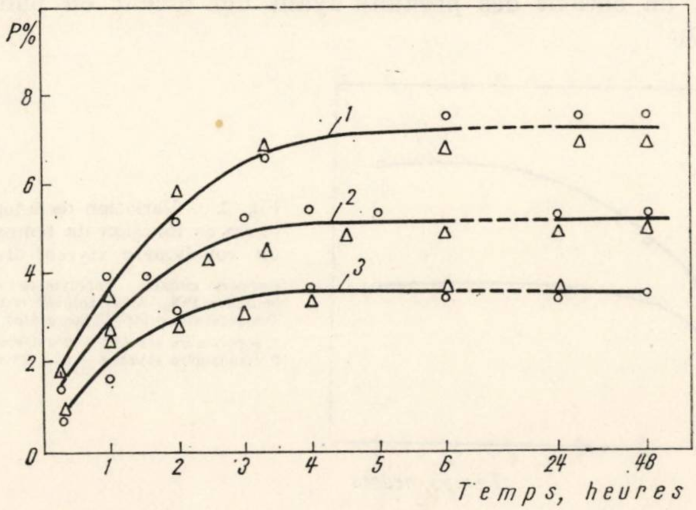


Fig. 1. — Variation de la teneur en phosphore, en fonction de la durée de la synthèse et en présence de quantités différentes de toluène.

Température = 22°. Masse moléculaire du polystyrène = 144 700. Rapports molaires, polystyrène (unité structurelle): PCl_3 : $AlCl_3$: toluène.
1, 1 :6 :1,25 :0,4 ; *2*, 1 :5 :1,25 :1,4 ; *3*, 1 :4,25 :1,25 :4,25.

Les déterminations ont été effectuées sur des épreuves prélevées à des intervalles de temps différents. On a réalisé deux synthèses pour chaque rapport molaire (0 et Δ).

Tableau 3

Phosphorylation du polystyrène dans un mélange de trichlorure de phosphore — toluène — cyclohexane à t° = 22°.

Durée de la synthèse = 6 heures ; Polystyrène = 3g ; $AlCl_3$ = 5 g ; PCl_3 = 15 cm^3.

N°	Toluène (cm^3)	Cyclohexane (cm^3)	P %
1	0	15	0,98
2	1	14	1,55
3	2,5	12,5	1,61
4	5	10	1,8
5	10	5	2,3
6	15	0	3,45

Avec le polystyrène chlorométhylé dissous dans du trichlorure de phosphore la phosphorylation a lieu aisément à la température ambiante, sans qu'il soit nécessaire d'introduire du benzène, du toluène ou du xylène dans le milieu de réaction.

En introduisant sous agitation du trichlorure d'aluminium dans une solution de polystyrène chlorométhylé ($Cl = 24,92\,\%$), on obtient une masse ayant l'aspect d'une éponge et qui s'agglomère 10–12 minutes après le commencement de la synthèse. Après un temps de synthèse de 12 heures, on obtient des produits ayant une teneur en phosphore de 7,4–6,7 %.

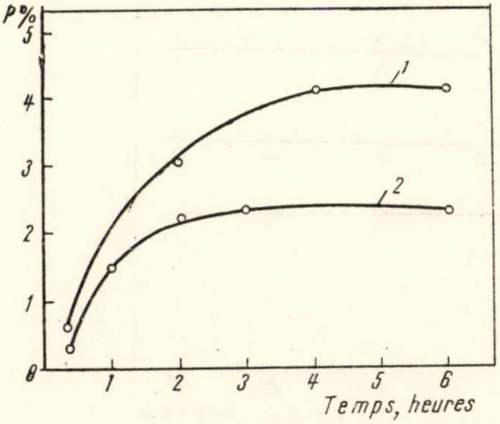


Fig. 2. — Variation de la teneur en phosphore en fonction du temps, dans le cas du copolymère styrène-divinylbenzène.

Rapport molaire ; copolymère styrène-divinylbenzène : PCl_3: $AlCl_3$: toluène = 1 :4,25 :1,25 :0,4. Température = 20°: ∅ des grains = 0,2–0,3 mm.

1, copolymère styrène – 2 % divinylbenzène ;
2, copolymère styrène – 8 % divinylbenzène.

Les produits obtenus par la phosphorylation du polystyrène et du polystyrène chlorométhylé sont insolubles dans les solvants organiques et dans les solutions alcalines en proportion de 96–99 %.

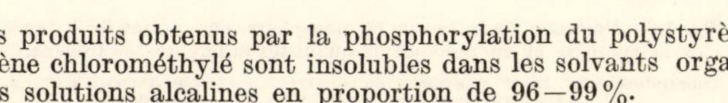
En présence des hydrocarbures aromatiques, les copolymères insolubles styrène-divinylbenzène fixent de petites quantités de phosphore (fig. 2)

La croissance de la quantité de trichlorure d'aluminium n'a pas été suivie de la croissance correspondante de la teneur en phosphore.

La fixation au polystyrène, par l'intermédiaire du phosphore, des hydrocarbures aromatiques utilisées pour faciliter les réactions de phosphorylation, est improbable aux températures indiquées.

Pour contrôler pourtant une telle éventualité nous avons synthétisé, en vue de comparaison, de tels produits, dans les conditions d'une réaction de type Friedel-Crafts, en deux étapes[1].

Le but de ce mode de synthèse a été de fixer une quantité d'hydrocarbure aromatique d'après la réaction



$$\begin{array}{l} \sim CH-CH_2\sim \\ \quad | \\ C_6H_4 \\ \quad | \\ PCl_2(AlCl_3) \end{array} + C_6H_5-CH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} \sim CH-CH_2\sim \\ \quad | \\ \quad C_6H_4 \\ \quad | \\ (AlCl_3)ClP-C_6H_4-CH_3 \end{array} + HCl\uparrow$$

Les produits obtenus ont été soumis à des purifications laborieuses par des extractions successives avec du benzène et de l'alcool éthylique.

Les rendements établis ont montré que chaque fois se sont fixées de petites quantités d'hydrocarbure aromatique (tableau 4).

Tableau 4

Fixation des hydrocarbures aromatiques au polystyrène phosphorylé *

Hydrocarbure aromatique	Produit initial. %	P %	Produit obtenu	
			Calculé** %	Trouvé %
Benzène	100	8,75	129,39	132
Toluène	100	7,50	126,78	134
o-xylène	100	6,69	122,80	130
m-xylène	100	8,07	127,03	133
p-xylène	100	8,02	126,89	136

* Valeurs moyennes (on a effectué trois synthèses pour chaque hydrocarbure);

** Valeurs théoriques établies pour le polystyrène phosphorylé en l'absence des hydrocarbures aromatiques.

Après l'établissement du rendement, les produits solubles dans les solutions alcalines [2] ont été éliminés par extraction avec une solution de carbonate de sodium 10% et on a tracé le spectre en IR aux produits insolubles.

L'étude comparative en IR, du polystyrène phosphorylé et du polystyrène phosphorylé modifié par fixation d'hydrocarbures aromatiques à l'atome de phosphore, a montré que dans les domaines 3500—2000, 1700—1400 et 900—650 cm^{-1} des modifications importantes ont lieu, dues au noyau benzénique substitué (fig. 3).

Dans les spectres de référence 1,2 de la figure 3, une bande intense d'absorption est visible à 770 cm^{-1}, due à une vibration en dehors du plan du noyau benzénique monosubstitué.

Dans les spectres du polystyrène phosphorylé modifié par des hydrocarbures aromatiques (3—6, fig. 3), la bande est déplacée vers des longueurs d'onde plus grandes, fait attribué au noyau benzénique substitué. L'existence de la bande est due aux vibrations de déformation des liaisons C—H, en dehors du plan, en spécial aux atomes de carbone voisins du noyau benzénique substitué. Ainsi, dans le cas où l'on a fixé du toluène, la bande est visible à 810 cm^{-1} et dans le cas où l'on a lié du *p*-xylène, la bande est déplacée à 830 cm^{-1}. Pour les produits modifiés par *o*- et *m*-xylène la bande est visible à 840 cm^{-1}.

Le degré de substitution avancé au noyau benzénique produit la modification de l'absorption à 700 cm^{-1} due à la vibration périodique en phase des atomes d'hydrogène, perpendiculaires sur le plan du noyau benzénique.

On constate (fig. 3) que dans le cas du polystyrène phosphorylé, modifié par la fixation du *p*-xylène au phosphore, deux bandes conjointes sont visibles, au lieu d'une, dans le domaine 700—730 cm^{-1}. La première de ces bandes se trouve à 700 cm^{-1} et a une intensité réduite, la deuxième se trouve à 730 cm^{-1} et elle est très intense.

Les bandes 710 et 730 cm^{-1} doivent être considérées en connexion avec le déplacement de la bande de l'intervalle 810—840 cm^{-1} et sont attribuées aussi à la substitution du noyau aromatique.

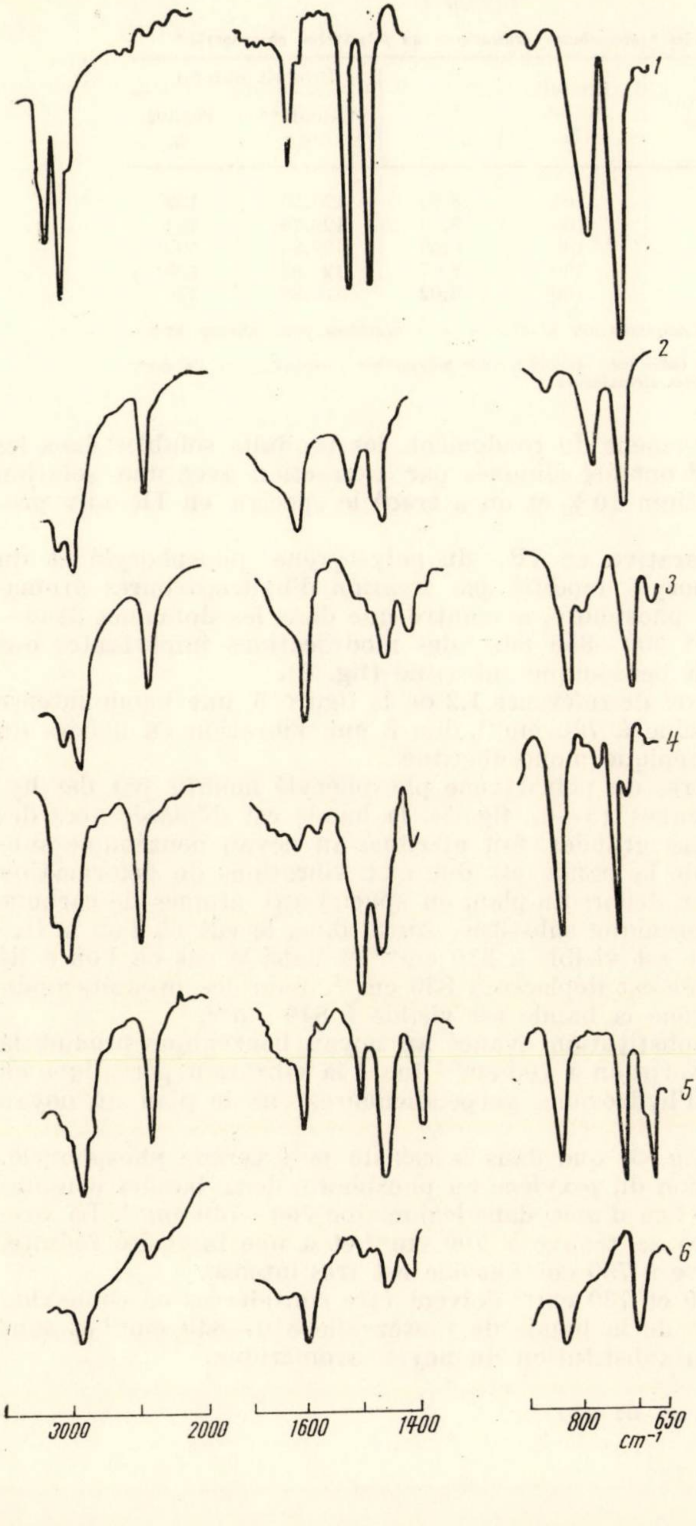


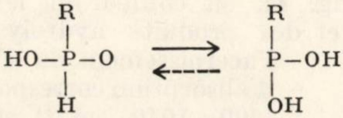
Fig. 3. — Spectres en IR du polystyrène phosphorylé, modifié par des hydrocarbures aromatiques.

1, polystyrène phosphorylé soluble ; 2, polystyrène phosphorylé en présence du toluène à 22° (produit insoluble) ; 3, polystyrène phosphorylé, modifié par le toluène ; 4, polystyrène phosphorylé, modifié par le *p*-xylène ; 5, polystyrène phosphorylé, modifié par l'*o*-xylène, 6, polystyrène phosphorylé, modifié par le *m*-xylène.

Dans les cas des spectres 4, les deux absorptions distinctes dues aux vibrations ν C—H aliphatique et aromatique s'unissent à 3000 cm^{-1} et en connexion avec cette modification on constate aussi l'amincissement jusqu'à la disparition de l'absorption due à la vibration ν C = C (1600 cm^{-1}).

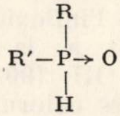
L'absorption due au vibrateur P—H est visible dans tous les spectres excepté le polystyrène phosphorylé soluble (témoin) (2400—2600 cm^{-1}).

Le manque de la bande due au vibrateur P—H du polystyrène phosphorylé soluble (fig. 3 spectre 1) indique un déplacement à droite de l'équilibre



$$\mathrm{HO{-}\overset{R}{\underset{H}{P}}{-}O} \rightleftarrows \mathrm{\overset{R}{\underset{OH}{P}}{-}OH}$$

La présence de la bande due au vibrateur P—H dans le polystyrène phosphorylé, modifié par la fixation des hydrocarbures aromatiques au phosphore, indique la présence prioritaire de la forme

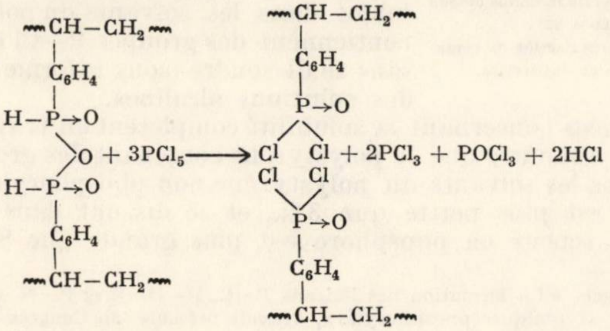


$$\mathrm{R'{-}\overset{R}{\underset{H}{P}}{\rightarrow}O}$$

La présence de la même bande dans le polystyrène phosphorylé en présence des hydrocarbures aromatiques à 22° (produit insoluble, fig. 3, spectre 2) indique logiquement la formation d'une liaison à l'atome de phosphore.

Ainsi, comme on a déjà montré, dans les conditions de synthèse indiquées, la formation des liaisons C—P—C est improbable. Dans le cas de l'existence des liaisons —P—O—P—dans le produit anhydre, elles peuvent être rompues sous l'action du pentachlorure de phosphore. Ensuite les groupes —P—Cl formés permettront la dissolution du polystyrène phosphorylé dans des solvants organiques.

La réaction est la suivante



La formation des groupes P—Cl a lieu à l'immersion des composés macromoléculaires phosphorylés contenant des groupes P—OH dans une solution de pentachlorure de phosphore en oxychlorure de phosphore, qui ensuite est chauffée un temps déterminé.

En soumettant à l'action du pentachlorure de phosphore le polystyrène phosphorylé dans le mode décrit, on obtient des produits gélatineux, translucides, qui se dissolvent rapidement sous agitation, en benzène, toluène ou en chloroforme anhydre.

Si on ajoute de l'alcool éthylique 96 %, le polystyrène phosphorylé précipite.

On a constaté (fig. 4), en comparant les spectres des produits phosphorylés initiaux et des produits hydrolysés après chloruration, l'accroissement de l'intensité de la bande d'absorption correspondant au groupe P—OH (909—1040 cm^{-1}) et aussi la diminution d'intensité de la bande d'absorption P→O (1100—1230 cm^{-1}). A 980 cm^{-1} (fig. 4, spectre 1), on constate la présence de l'absorption caractéristique du groupement —P—O—(P).

On a constaté par analyse thermique que l'inflexion de la courbe TG correspondant à la déshydratation[7] des groupes P—OH (90—140°) devient plus marquée après chloruration et hydrolyse.

Les produits phosphorylés, hydrolysés et secs se gonflent fortement dans les hydrocarbures aromatiques, sans se dissoudre.

Le manque de solubilité dans les solvants organiques est dû dans ce cas aux groupes —OH qui ont remplacé le chlore lié au phosphore.

En conclusion, à la suite des travaux entrepris, on a mis en évidence la possibilité de phosphoryler le polystyrène, sans apport d'énergie thermique.

Les produits phosphorylés qui ont une teneur en phosphore jusqu'à ≈8 % sont solubles dans les solvants du polystyrène s'ils contiennent des groupes P—Cl et se gonflent sans se dissoudre (sous la forme P—OH) dans des solutions alcalines.

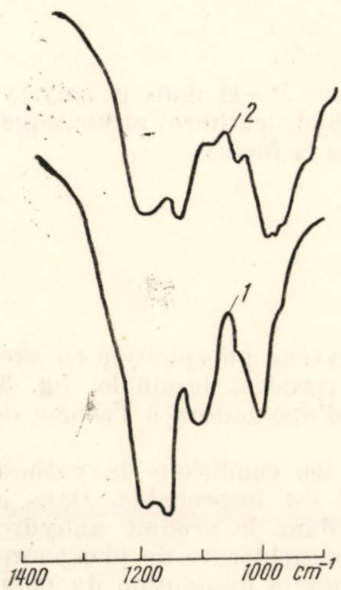


Fig. 4. — Spectre en IR du polystyrène phosphorylé soumis à l'action du pentachlorure de phosphore.
1, polystyrène phosphorylé insoluble obtenu en présence du benzène à 22° ;
2, le même produit après l'action du pentachlorure de phosphore et l'hydrolyse.

Les données concernant la solubilité complètent un travail antérieur[2] dans lequel on a montré que le polystyrène contenant des groupes P—OH est soluble dans les solvants du polystyrène non phosphorylé si la teneur en phosphore est plus petite que 3 %, et se dissout dans les solutions alcalines si la teneur en phosphore est plus grande que 8 %.

---

[7] FL. POPESCU, « La formation des liaisons P—C, P—O—C et P—N sur des composés macromoléculaires styréniques phosphorylés », travail présenté au Congrès international de chimie industrielle, Bucarest, 1970.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2*, 293–303 (1971)

PHYSICO-TEXTURAL MODIFICATIONS OF ALUMINIUM HYDROXIDE OF BAYERITE TYPE AS A FUNCTION OF THE THERMIC TREATMENT

ALA NICOLESCU, MARIA GRUIA and GH. GALATZKI *

Physical Chemistry Research Center, Catalysis Division,
Bucharest, Dumbrava Roşie 23

*Institute for Electrotechnical Research and Design, Bucharest,
Bdul. T. Vladimirescu 45–47

Received September 29, 1970

The bayeritic aluminium hydroxide was heated to 500, 600, 700, 800 and 900°. The texture, and especially the pore size distribution were investigated, in respect of the thermic treatment, as well as of the reaction medium. The texture's stability, in the presence of the reaction medium, which results from the catalytic transformation of n-butyl alcohol at 350°, was studied. One has found an essential modification of the hydroxide texture at its transition into oxide, in respect of its internal surface development. Meanwhile the texture lability in the presence of the reaction medium was shown for the aluminas obtained by moderate thermic treatments (500, 600°). A theoretic interpretation of the noticed phenomena is presented.

Many works which deal with the textures of aluminas as well as their hydroxides[1–6] are already known, and in some of them, the modification of the latter in respect of the thermic treatment was followed.

It is well known, that in the heterogeneous catalysis, the catalyst before entering into working conditions, is modified and due to this fact, a so-called formation or stabilization period of the catalyst, is necessary.

---

[1] B. C. Lippens, R. G. Linsen and J. H. de Boer, *J. Catalysis*, **3**, 32 (1964).

[2] J. H. de Boer and B. C. Lippens, *J. Catalysis*, **3**, 38 (1964).

[3] B. C. Lippens, Thesis, Delft, 1961.

[4] G. K. Borescov, V. A. Dzisko, M. S. Borisova and V. N. Krasnopolskaia, Zhur. fiz. Khim., **26**, 492 (1952).

[5] D. S. Mac Iver, H. H. Tobin and R. T. Barth, *J. Catalysis*, **2**, 485 (1963).

[6] M. F. L. Johnson and J. Mooi, *J. Catalysis*, **10**, 342 (1968).

In the n-butanol dehydration reaction, on several aluminas, studied by us,[7-10] we have noticed a formation period of the alumina and a period for reaching the working conditions.

The formation period, or the so-called stabilization period, differs from one alumina to the other, and the period for reaching the working conditions depends on the reaction temperature. As a logical conclusion it is clear that in the formation period of the alumina, some of its properties are modified, whereas in the period for reaching the working conditions some intermediate formations are obtained, which guide the catalytic reaction.

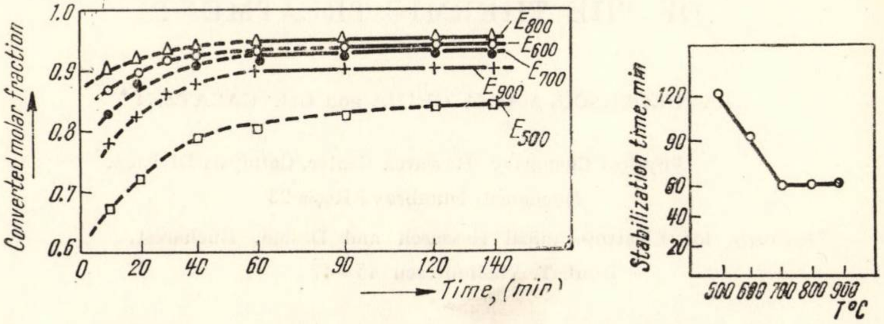


Fig. 1. — Stabilization period of aluminas calcined at different temperatures, in the transformation reaction of n-butanol.

With this end in view, we followed the variation of the alumina texture, in respect of different thermic treatments.

EXPERIMENTAL DATA

In our study we have used the aluminium hydroxide, type bayerite, denoted by HE, the preparation method of which and some properties were previously described.[10]

This aluminium hydroxide was calcined in steps, at 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900°, two hours each.

The obtained aluminas were denoted by Al_2O_3-E, with an index which shows the temperature of the thermic treatment.

With these aluminas we studied the dehydration reaction of n-butanol in butenes, and the stabilization period of the aluminas is shown in figures 1 a and b.

These figures show that the aluminas heated at 500°, and at 600°, present a longer stabilization period, in respect of the other. The reaching

---

[7] A. Nicolescu and M. Gruia, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1301 (1968).

[8] I. V. Nicolescu, A. Nicolescu, M. Gruia, A. Terlecki-Baricević, M. Dardan, E. Angelescu and A. Ionescu, Paper presented at the 4th International Congress on Catalysis, Moscow, 1968.

[9] A. Nicolescu and M. Gruia, The 39th International Congress on Industrial Chemistry, Bucharest, 1970.

[10] M. Gruia, O. Körner and A. Nicolescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 457 (1970).

point of the working conditions for all the stabilized samples is of 60 minutes and it approximately agrees with the stabilization period of the samples with a consolidated texture.

In order to establish whether the texture is modified in this reaction during the stabilization, we have investigated the raw alumina samples as well as the alumina samples which were stabilized from a textural point of view.

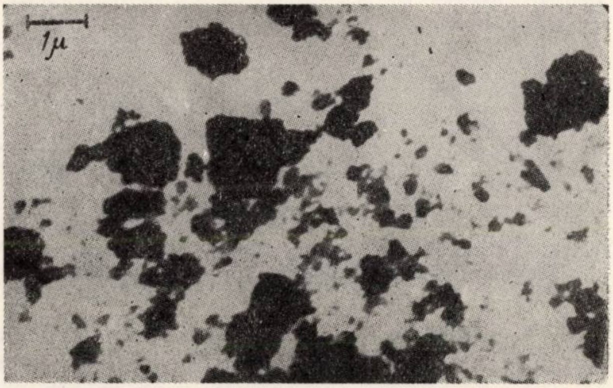


Fig. 2. – Electron microscope picture of aluminium hydroxide *E*.

This study was carried out by means of the adsorption-desorption isotherms of nitrogen at – 196°, which can supply useful data concerning the micropores. Thus, they allow us to know the value of the BET specific surface, the micropores volume, their shape, as well as the medium micropores radius.

The macropores measurement was undertaken by the penetration of mercury at high pressure. A Carlo Erba 1250–2 Porosimeter was used, with a working range of 0–1000 atmospheres, which allows the measurement of pore radius ranging from 75 – 75000 Å.

The system hydroxide – alumina E, investigated by us, shows some peculiar results.

The hydroxide *E*, as it is assigned by the X-ray data, is mainly built of bayerite, containing about 15% pseudobohemite. Its picture obtained through the electron microscope (fig. 2) shows that most of this hydroxide is formed of tiny hexagonal plates, which are characteristic of bayerite.

The investigation of its texture, undertaken by the adsorption-desorption apparatus, type BET (method "t"), shows a total filling up of the holes, by blocking in plurilayer (fig. 3).

This proves once more, that the *E* hydroxide is made of tiny plates, whereas the holes between them, namely its pores are in the form of wedges or parallel plates.

The hysteresis loop (fig. 4) obtained for this sample is of type *B*, which corresponds to pores in the form of splits, or of capillaries formed between parallel plates. We have thus reached a new confirmation of the previous conclusion.

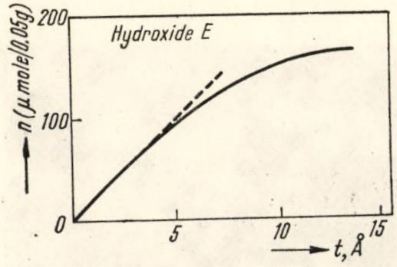


Fig. 3. — Pores filling modus, represented by the "t" method

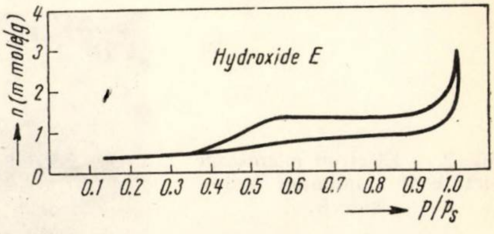


Fig. 4. — Adsorption-desorption isotherms of nitrogen at — 196° on aluminium hydroxide *E*.

Further on we examined the variation of the cumulative pore volume, as well as their distribution (fig. 5) in respect of the diameter.

Thus we have noticed that hydroxide *E* has a very low porosity, the total pore volume reaching scarcely 0.066 cm³/g. From the whole value, the micropore ($r < 150$ Å) share is about 0.052 cm³/g, and the macropores one is of 0.014 cm³/g. Practically, we may assume that the material has no macroporosity; the same fact results also from the examination of the medium radius heights ratio for macro- and micropores. Thus, $r_m = 20$ Å, the peak height is 14-fold bigger as for $r_M = 125$ Å.

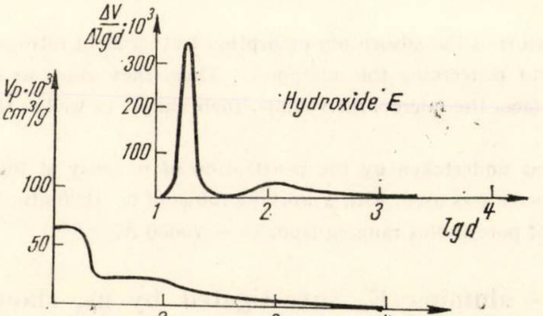


Fig. 5. — Variation of cumulative pore volume and their distribution, in respect of diameters, for aluminium hydroxide *E*.

The lack of a more marked porosity is proved also by the low value of the specific surface, only 37.5 m²/g.

The aluminium hydroxide was then heated at 500, 600, 700, 800, 900°.

By the same methods as for hydroxide, we have examined the texture modifications during this treatment. At the same time, as we deal only with active catalytic alumina, we have tried to find out if our samples, after being stabilized in the presence of n-butyl alcohol, showed differences as to the raw material, concerning the pore distribution, their shape, etc.

Figure 6 shows the nitrogen adsorption-desorption isotherms at − 196°, for aluminas calcined at different temperatures, and previously stabilized.

It has been found that all the isotherms show *E* type hysteresis loops, which point to the presence of micropores with cylindric symmetry, but with narrow ends and broad bodies, all along the generatrix.

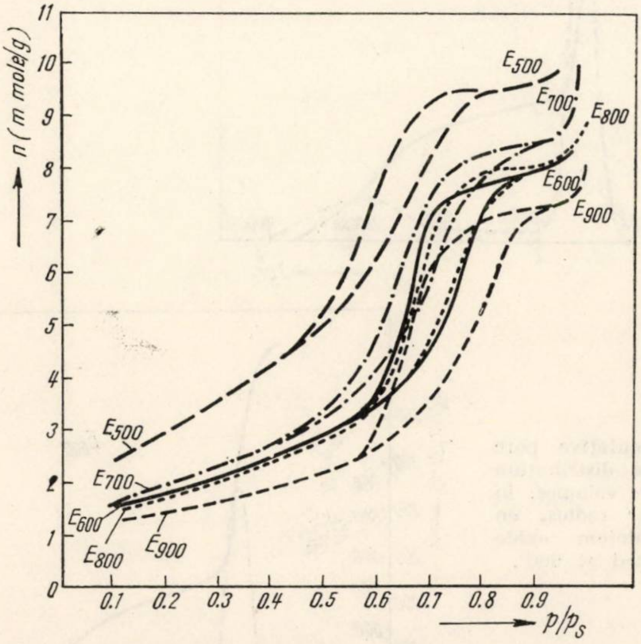


Fig. 6. — Adsorption — desorption isotherms of nitrogen, at — 196°, on stabilized aluminium oxide samples.

The hysteresis loops location in respect of relative pressure, shows the existence of some differences, concerning the most frequent radius of the micropores.

The portions of the adsorption isotherms which correspond to relative pressure < 0.35, also point to the existence of some differences in the specific surface of aluminas. The variation of pore volume in respect of the radius, as well as their distribution are plotted in figures 7, 11.

They show the micropores field, obtained by adsorption-desorption curves, as well as the macropores field, determined by porosimetric measurements.

The quantitative values which characterize the texture as a whole are synthetized in table 1.

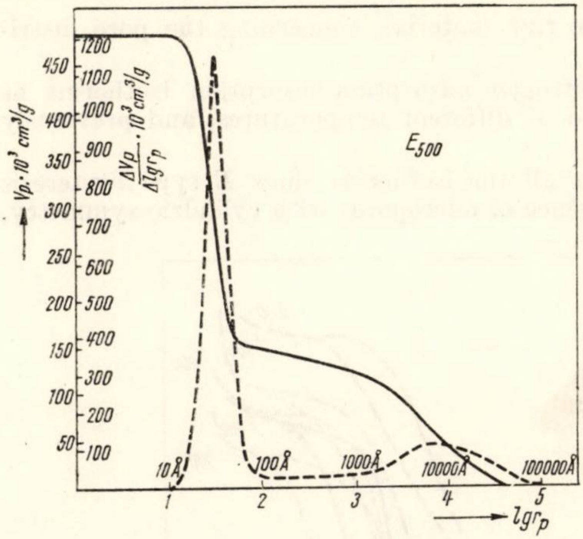


Fig. 7. — Cumulative pore volume and the distribution function of pore volumes, in respect of their radius, on stabilized aluminium oxide samples, calcined at 500°.

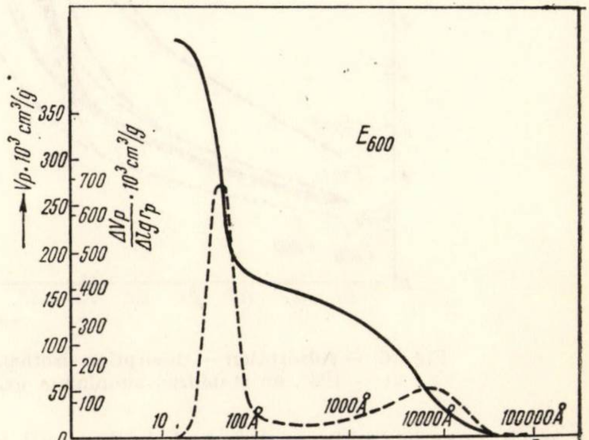


Fig. 8. — Cumulative pore volume and the distribution function of pore volumes, in respect of their radius, on stabilized aluminium oxide samples, calcined at 600°.

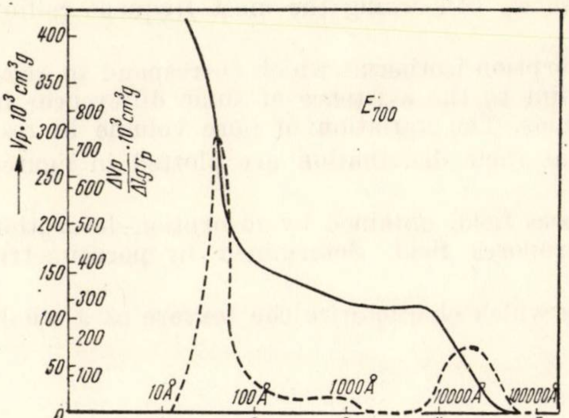


Fig. 9. — Cumulative pore volume and the distribution function of pore volumes, in respect of their radius, on stabilized aluminium oxide samples, calcined at 700°.

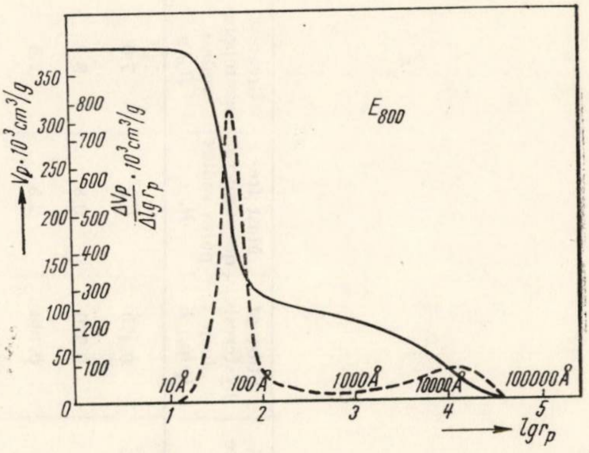


Fig. 10. — Cumulative pore volume and the distribution function of pore volumes, in respect of their radius, on stabilized aluminium oxide samples, calcined at 800°.

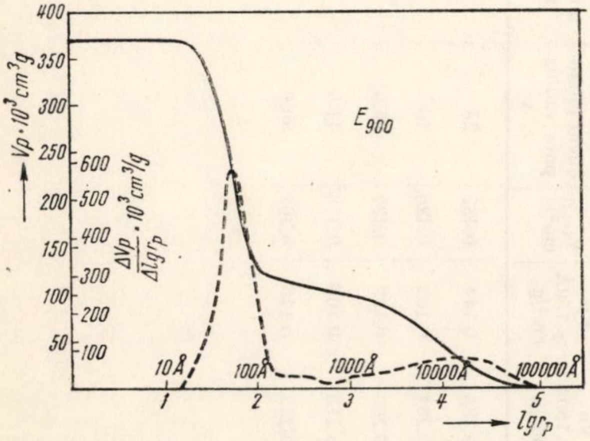


Fig. 11. — Cumulative pore volume and the distribution function of pore volumes in respect of their radius, on stabilized aluminium oxide samples, calcined at 900°.

The specific surface varies as expected, namely an increase was found for the sample calcined at 500° (as compared to the hydroxide), then it decreases steadily, as a result of the thermal treatment.

The following two columns show the cumulative surfaces, calculated from the desorption and those calculated from the adsorption. We have determined these values in order to enable their comparison with the BET surface, and to establish which of the two branches of the isotherm (adsorption or desorption) may provide the most accurate results. Thus the higher proximity of S_{cum}, obtained by adsorption, to S_{BET} becomes obvious. This fact leads us to the use of the adsorption branch for our further calculations.

The examination of the values of the whole pore volume leads to remarks similar to those made for the surface. In this case, too, thermal

Table 1

Texture of aluminium oxide samples

Sample	S_{BET} m²/g	S_{cum} desorption m²/g	S_{cum} adsorption m²/g	Vp $r < 150$Å cm³/g	Vp $r > 150$Å cm³/g	V_{total} cm³/g	Most frequent micropore radius r, Å	Smallest micropore radius r_m, Å	Start of hysteresis loop (p/p_s) h	Most frequent micropores radius R, μ	Greatest macropores radius R_M, μ
E_{500}	262	340	258	0.338	0.144	0.482	28	19.5	0.470	0.8	7.0
E_{600}	150	178	147	0.264	0.162	0.426	40	24.5	0.570	0.8	3.7
E_{700}	161	205	176	0.265	0.152	0.437	35.5	20.5	0.490	2.5	7.5
E_{800}	138	163	145	0.272	0.106	0.378	44.5	22.0	0.525	1.2	3.7
E_{900}	112	147	118	0.252	0.116	0.368	50.0	24.0	0.560	1.5	7.5

treatment induces a less marked decrease. Thus, whereas the surface decreases reaching at 900° less than half the value of 500°, the pore volume undergoes a loss of only about 25 % within the whole 400° range.

Micropores are much more affected during the thermal treatment, being blocked or even filled.

All the aluminas studied show a bi-modal structure, but the contribution of the micropores to the whole porosity is certainly greater.

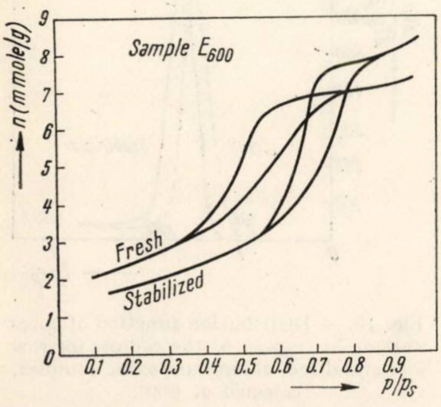
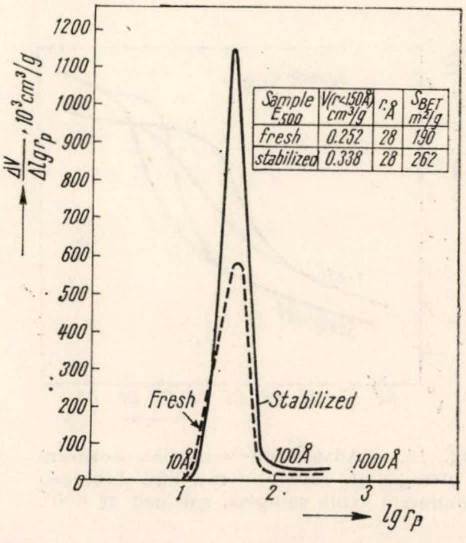


Fig. 12. — Adsorption-desorption isotherm of nitrogen at — 196°, on raw and stabilized aluminium oxide samples, calcined at 500°



Sample E_{500}	$V(r<150 Å)$ cm^3/g	r Å	S_{BET} m^2/g
fresh	0.252	28	190
stabilized	0.338	28	262

Fig. 13. — Distribution function of pores volume, in respect of the radius, for raw and stabilized aluminium oxide samples, calcined at 500°

In our table, we indicate also the most frequent radius for micro- and macropores. It has been found that the micropores have radii ranging from about 30 to 50 Å. The highest value of 50 Å is found for the sample heated at 900°. The macropores formed between secondary particles vary in the range 0.8—2.5.

In order to stress the influence exerted by the reactant, as well as by the reaction conditions, on the catalytic active aluminas, we have also determined the microtexture of the raw samples, which were not subjected to these influences. Comparing the two sets of samples, we have noticed differences only for the samples E_{500} and E_{600}, upon which we shall enlarge later on.

We consider useless to represent also the macropores field, as they are practically unaffected.

In figure 12, we have presented comparatively the adsorption-desorption isotherms of alumina samples, calcined at 500°, raw and stabilized, and in figure 13, the distribution function of the micropores volume in respect of the radius, for the same materials.

These figures show that the micropores volume of the sample previously stabilized is much increased (0.338 cm^3/g *versus* 0.252 cm^3/g), but the position of the maximum distribution is unchanged, at 28 Å.

At the same time, an increase of the specific surface, from 190 to 262 m^2/g, is recorded.

We consider that the modifications noticed may be explained if we assume that during the thermal treatment at 500°, no total transformation of the hydroxide into oxide took place. Nevertheless, the results of the X-ray analysis confirm that the sample calcined at 500° still contains some untransformed aluminium hydroxide.

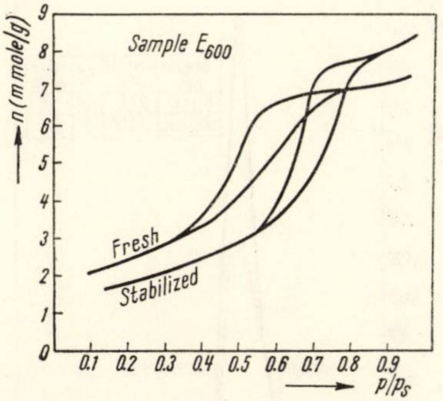


Fig. 14. — Adsorption-desorption isotherm of nitrogen at — 196°, on raw and stabilized aluminium oxide samples, calcined at 600°.

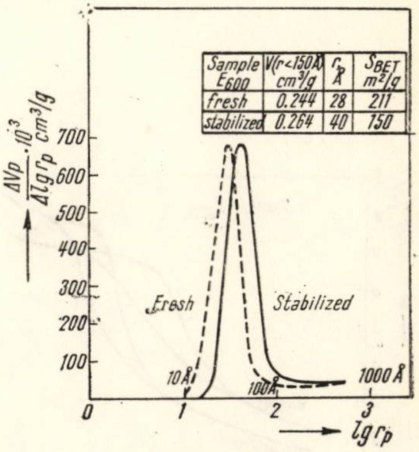


Fig. 15. — Distribution function of pores volume in respect of the radius, for raw and stabilized aluminium oxide samples, calcined at 600°.

The completion of the transformation process hydroxide→oxide took place in the reaction conditions in the reactant medium. The rearrangement of the hydroxide crystallites, with *ortho*-rhombic elementary cell on its transition into alumina crystallites of spinel type, always takes place on preferential directions, leaving some holes. Therefore, in our case, the pore volume and the surface increase by the transformation of the remainder of hydroxide into oxide but no modification of the medium radius pore takes place.

Figures 14 and 15 show the adsorption-desorption isotherms and the distribution function of the micropores volume of the samples calcined at 600°.

This time, we noticed a very small increase of the micropores volume, whereas the medium radius of micropores is shifted towards higher values, from 28 Å, for the raw sample, to 40 Å, for the stabilized one. A decrease of the specific surface from 211 to 150 m^2/g is also recorded.

In the case of the sample heated at 600°, the material is practically transformed into oxide, but one may assume that the oxide E_{600}

has no completely stabilized texture, the linking points between the crystallites are yet weak. At the temperature and inner pressure conditions created in the pores during the reaction, hydrothermal processes took place, which bring about an increase of the micropores radius up to 40 Å. This value is obviously due to external influences (medium, working conditions), while the raw sample shows a medium radius of 28 Å, the same radius magnitude as for the sample E_{500}.

We thus conclude that the investigation of the alumina texture, subject to different thermal treatments, carried out comparatively on raw and on stabilized samples, is most useful, because it allows, on the one hand to point to the thermal treatment suitable for the obtention of a stable texture and, on the other hand, it necessarily requires the consideration of the texture of stabilized samples in the investigation of processes dealing with pore sizes.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2*, 305–310 (1971)

THE REACTION OF TETRACHLOROTHIOPHENE WITH SOME ORGANOLITHIUM COMPOUNDS

IONEL HAIDUC* and HENRY GILMAN

Department of Chemistry, Iowa State University,
Ames, Iowa 50010, USA

Received October 7, 1970

Trichloro-2-thienyllithium can be conveniently prepared from tetrachlorothiophene and tert-butyllithium in tetrahydrofuran at −70°. This reagent was reacted with trimethylchlorosilane to give the corresponding trimethylsilyl derivative of perchlorothiophene. Carbonation with CO_2 gave a 94% yield of trichlorothiophene-2-carboxylic acid.

INTRODUCTION

The preparation of pentachlorophenyllithium by halogen-metal exchange between hexachlorobenzene and n-butyllithium[1] or by metalation of pentachlorobenzene, [2] afforded a versatile reagent which, along with pentachlorophenylmagnesium chloride [3] has been extensively used for the preparation of pentachlorophenyl derivatives of silicon [3–11] and other elements, e.g. germanium,[12] tin, [9,12] lead [12] and phosphorus.[13] The lithiation of other polychlorobenzenes, including 1,2,3,4-tetrachlorobenzene,[14] 1,2,4,5-tetrachlorobenzene [2] and 1,3,5-trichlorobenzene,[15] has been investigated and several polyhalogenoaromatic organosilicon compounds were prepared by using as intermediates the organolithium reagents thus obtained. These studies were extended to polyhalogenated heterocyclic compounds, and thus, 4-tetrachloropyridyllithium was prepared, as well as some of its organosilicon derivatives and a related Grignard reagent. [16-19]

---

* On leave of absence from the present and permanent address : Chemistry Department, "Babeş-Bolyai" University of Cluj, Cluj, str. Arany J., 11, Romania.

[1] M. D. Rausch, F. Tibbetts and H. Gordon, *J. Organometal. Chem.*, **5**, 493 (1966).

[2] C. Tamborski, E. J. Soloski, and C. E. Dills, *Chem. Ind.* (London), **1965**, 2067.

[3] H. Gilman and S. Y. Sim, *J. Organometal. Chem.*, **7**, 249 (1967) and references cited therein.

[4] F. W. G. Fearon and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 577 (1966.)

[5] H. Gilman and K. Shiina, *J. Organometal. Chem.*, **8**, 369 (1967).

[6] P. J. Morris, F. W. G. Fearon and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **9**, 427 (1967).

[7] I. Haiduc, Iov. Haiduc, and H. Gilman, J. *Organometal. Chem.*, **11**, 459 (1968).

[8] P. J. Morris, and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **11**, 463 (1968).

[9] K. Shiina, T. Brennan and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **11**, 471 (1968).

[10] I. Haiduc and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **13**, 257 (1968).

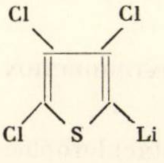
[11] I. Haiduc and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **14**, 73 (1968).

[12] R. C. Edmondson and H. Gilman, unpublished results.

[13] S. S. Dua, R. C. Edmondson and H. Gilman, unpublished results.

In connection with the studies on the silylation of polyhalogenated organometallic compounds, carried out in this laboratory, [20] we attempted to use the lithiation of tetrachlorothiophene for the preparation of some organosilicon derivatives of this heterocycle. It should be mentioned that the number of organosilicon derivatives of thiophene, reported to date, [21-27] is rather small and no perhalogenated derivative is known. Thus, to make possible some comparisons of the properties of organosilicon compounds, containing pentachlorophenyl, tetrachloropyridyl and trichlorothienyl groups, it was necessary to synthesize some derivatives of the latter type.

The lithiation of tetrachlorothiophene through halogen-metal exchange with n-butyllithium, with the formation of 2-lithio-3,4,5-trichlorothiophene (I) (or trichloro-2-thienyllithium) was investigated by Bachman and Heisey [28] in 1948.



(I)

The organolithium reagents thus prepared were carbonated to give trichlorothiophene-2-carboxylic acid, and reacted with acetaldehyde and acetone to give the corresponding alcohols. More recently a paper describing the use of trichloro-2-thienyllithium (I) for the preparation of some phosphorus, mercury and transition metal derivatives was published.[29]

---

[14] I. HAIDUC and H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, **13**, P 4 (1968).

[15] I. HAIDUC and H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 394 (1968).

[16] J. D. COOK and B. J. WAKEFIELD, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2535; *J. Organometal. Chem.*, **13**, 15 (1968).

[17] S. S. DUA and H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 234 (1968).

[18] S. S. DUA and H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 299 (1968).

[19] S. S. DUA, R. C. EDMONDSON and H. GILMAN, unpublished results.

[20] D. BALLARD, T. BRENNAN, F. W. G. FEARON, K. SHIINA, I. HAIDUC, and H. GILMAN, *Pure Applied Chem.*, **19**, 449 (1969).

[21] R. A. BENKESER and R. B. CURRIE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1780 (1948).

[22] H. GILMAN and F. I. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2066 (1949).

[23] F. I. MARSHALL, *Iowa State Coll. J. Sci.*,**24** , 81 (1949).

[24] R. A. BENKESER and H. LANDESMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2493 (1949).

[25] R. A. BENKESER and A. TORKELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1252 (1954).

[26] F. B. DEANS and C. EABORN, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2303.

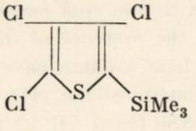
[27] U. S. Patents 2,636,883; 2,640,818; 2,640,833; 2,645,644; Brit. Patents 644,046; 694,440; Austrian Patents 171,154; 174,062; Swedish Patent 134,707.

[28] G. B. BACHMAN and L. V. HEISEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2378 (1948).

RESULTS AND DISCUSSION

We report the synthesis of (I) by the reaction of tetrachlorothiophene with various organolithium compounds in THF and the finding that tert-butyllithium is the most convenient reagent for this purpose. As some recent investigations in this laboratory[30] have shown a selective behaviour of different organolithium reagents in the lithiation of polychlorobenzenes, we investigated the reaction of tetrachlorothiophene with methyl-, n-butyl, phenyl- and tert-butyllithium, at — 70°, in tetrahydrofuran (THF), and the products were derivatized with trimethylchlorosilane. The organolithium reagents were used as obtained commercially, and therefore, they were introduced as solutions in n-hexane (n-BuLi), n-pentane (tert-BuLi), ether (MeLi) or ether-benzene (PhLi) *. It is believed that the differences observed, as noted below, are mainly due to the nature of the organic group in RLi, rather than to the influence of the various solvents introduced with RLi in the reaction medium, in which THF was the predominant component.

When methyllithium and n-butyllithium were used, the halogen-metal exchange reaction with tetrachlorothiophene was accompanied by some ring cleavage, as suggested by evidence obtained from gas-liquid chromatography (g.l.c.) and the^1 H NMR data. Particularly with methyllithium this cleavage was important and, after derivatization with trimethylchlorosilane, the reaction mixture contained several components (g.l.c.) and the NMR spectrum of the first distillation fractions showed the presence of a compound containing $S-CH_3$ groups. A strong unpleasant odour was also indicative of an alkyl sulphide (or perhaps of traces of a mercaptane). However, the isolation of ring cleavage products in a pure state was not possible at this stage, and they remained unidentified. The main product in both cases was trichloro-2-thienyl-trimethylsilane (II).



(II)

Phenyllithium produced only minor ring cleavage (negligible) and tert-butyllithium gave trichloro-2-thienyllithium as the only product in THF, at $-70°$. Gas-liquid chromatography of the product obtained after derivatization with trimethylchlorosilane showed that II was the *only* organosilicon product formed. It should also be noted that in all cases, except that in which tert-BuLi was used, the reaction mixtures were dark solutions, and only tert-BuLi gave clear, only slightly yellow solutions, making the purification of the organosilicon derivative less difficult. Therefore, it seems that tert-butyllithium is a reagent of choice for preparing an organolithium derivative from tetrachlorothiophene through halogen-metal exchange, in tetrahydrofuran at low temperature. With all RLi used only mono-exchange reaction involving an *alpha*-chlorine was achieved.

---

[29] M. D. Rausch, T. R. Criswell and A. K. Ignatowicz, *J. Organometal. Chem.*, **13**, 419 (1968).

[30] I. Haiduc and H. Gilman, *Chem. Ind.* (*London*), **1968**, 1278.

* The following notations are used: Bu—butyl, Me—methyl, Ph—phenyl.

EXPERIMENTAL

All reactions were carried out in a three-necked, round-bottom flask equipped with stirrer and dropping funnel under an atmosphere of dry, oxygen-free nitrogen. Glassware was dried at 120°, assembled while hot, and flushed with dry nitrogen prior to introducing the reagents. Commercial solutions of alkyl- and aryllithium reagents (Foote Mineral Co., U.S.A.), tetrachlorothiophene (Aldrich Chemical Co. and Hooker Chemical Co., U.S.A.) and organochlorosilanes (Union Carbide Corp., U.S.A.) were used as received. Ethereal solvents and THF were distilled from sodium-benzophenone ketyl.

PREPARATION OF TRICHLORO-2-THIENYLTRIMETHYLSILANE

a) *With phenyllithium*

A solution of 8.96 g. (0.04 mole) tetrachlorothiophene in 150 ml. THF, cooled at $-70°$, was treated with 20 ml. of a solution of phenyllithium in benzene/ether (containing 0.04 mole PhLi) added dropwise; a dark green color appeared. The mixture was stirred for 1 h at room temperature; the solution was treated with 10 g trimethylchlorosilane, stirred for another 3 h and warmed up gradually to room temperature. The solution was concentrated on a rotary evaporator, the residue extracted with hexane and evaporated to give 12.1 g of liquid. Gas-liquid chromatography (g.l.c.) showed the presence of three components, one being in major proportion. Distillation on a spinning band column gave a fraction boiling at 58°/0.07 mm., consisting of pure trichloro-2-thienyltrimethylsilane, (II), yield 5.0 g (50%).
(*Found*: C, 32.7%, H, 3.8 %; $C_7H_9Cl_3SSi$, *Calcd.*: C, 32.4%; H, 3.4%). Molecular weight was determined by mass spectrometry (*Found*: 260; Calcd.: 259.6). The ^1H NMR spectrum of II consists of a single peak at $\tau = 9.62$ ppm.

b) *With tert-butyllithium*

A solution of 8.96 g (0.04 mole) tetrachlorothiophene in 150 ml THF at $-70°$ was treated with 35 ml of a solution of tert-butyllithium in pentane, containing 0.04 mole tert-BuLi, added dropwise during 15 min. The colorless solution was stirred for 2.5 h, then treated with 10 g trimethylchlorosilane in 20 ml THF, stirred for 3 h, allowed to warm to room temperature and worked-up as above, to give 12.8 g of a liquid product. G.l.c. showed the presence of only one compound in this liquid. Distillation gave 5.5 g (52.8%) of trichloro-2-thienyltrimethylsilane, b. p. 66°/0.05 mm., showing a peak at $\tau = 9.62$ in the NMR spectrum, and an identical infrared spectrum with the compound obtained in the previous experiment.

c) *With methyllithium*

A solution of 8.96 g (0.04 mole) tetrachlorothiophene in 150 ml THF at −70° was treated with 24 ml of methyllithium in diethyl ether, containing 0.04 mole MeLi; stirred at low temperature for 1 h and treated with 10 g trimethylchlorosilane. Work-up as above gave 9.3 g liquid product after removal of the solvent. G.l.c. shows the presence of four components in the mixture. Several fractions were colllected between 50−63°/0.05 mm during a distillation on a spinning band column. The first fraction (b.p. 50 − 55°/0.05 mm) contained three components, as established by g.l.c., and the ^{1}H NMR spectrum of this mixture showed peaks at $\tau = 7.53$ (due to $S-CH_3$ groups), $\tau = 9.62$ (characteristic of trichloro-2-thienyltrimethylsilane) and $\tau = 9.75$ (due to an unidentified compound containing $Si-CH_3$ groups). These data indicate ring cleavage, This fraction had a strong unpleasant odour, also suggesting the presence of inorganic sulphide. A fraction boiling at 63°/0.05 mm was about 93% pure (g.l.c.) and was mainly made up of trichloro-2-thienyltrimethylsilane ($\tau = 92$ in the ^{1}H NMR spectrum); it contained the same impurity as above, which showed a peak at $\tau = 9.75$ ppm in the NMR spectrum.

d) *With n-butyllithium*

A solution of 8.96 g. (0.04 mole) tetrachlorothiophene in 150 ml THF, cooled to −70°, was treated with 25.6 ml (0.04 mole) of n-butyllithium in hexane.The mixture was stirred for 1.5 h, then reacted with 5 g of trimethylchlorosilane in 30 ml THF and stirred overnight. G.l.c. shows two components in approximate ratio of 6 to 1. A similar reaction in which 0.04 mole of tetrachlorothiophene was treated with 0.08 mole (2-fold excess) n-butyllithium gave, subsequent to the same treatment, the identical two compounds in a ratio of 1 :1. When a three-fold excess of n-butyllithium was used the same two compounds (ratio 1 :10) were obtained after treatment with Me_3SiCl and work-up. Distillation of the resulting oil (10.2 g) on a spinning band column, gave several fractions, none of which was a pure compound. The ^{1}H NMR spectrum of the fraction boiling at 60−86°/0.05 mm (0.1 g) shows a peak at $\tau = 9.62$ ppm, and another due to the presence of a compound containing a butyl group, apparently attached to sulfur (a methylene triplet centered at $\tau = 7.60$ ppm.). All the fractions were mixtures, no products were identified or isolated, except that trichloro-2-thienyltrimethylsilane was the first of the major components. The second may have been due to 2,5-bis (trimethylsilyl)-dichlorothiophene, although the latter was not positively identified. The ratio of the products with increasing excess of n-butyllithium support this.

PREPARATION OF TRICHLORO-2-THIENYLDIPHENYLMETHYLSILANE

An organolithium reagent prepared as above from 8.96 g (0.04 mole) tetrachlorothiophene with 0.04 mole tert-BuLi, was treated with 10.2 g (0.04 mole) methyldiphenylchlorosilane in 15 ml THF, and stirred overnight. Subsequent work-up as above gave 17.5 g of an oil, which was dissolved in methanol and concentrated, to deposit 10.1 g solid, m. p. 80−85°. Recrystallization from methanol gave 7.6 g (56% yield) of pure trichloro-2-thienyldiphenylmethylsilane, m.p. 86−7°. (*Found* : Cl, 28.22%, 28.09%; $C_{17}H_{13}Cl_3SSi$; *Calcd.* : Cl, 27.71%). A further crop of 3.0 g. crystals, m.p. 82−5° was obtained by concentrating the combined methnolic filtrates.

PREPARATION OF TRICHLOROTHIOPHENE-2-CARBOXYLIC ACID

A solution of 22.1 g (0.1 mole) of tetrachlorothiophene in 200 ml THF was cooled at −70° and treated with 80.6 ml (0.1 mole) of tert-butyllithium. After 4 h (Color Test II[32] negative), solid CO_2 (a large excess) was added and the cooling bath removed. The mixture was allowed to come to room temperature, then hydrolysed with HCl (3 N). The usual work-up gave 21.6 g of an acid (94%) m.p. 224−5°. Recrystallization from petroleum ether (b.p. 60−70°)-ether mixture yielded 20.8 g (91%) m. p. 225−6° (literature, [28,31] 224°).

Acknowledgement. One of the authors (I. H.) expresses his gratitude to Iowa State University, Department of Chemistry, for a research grant and hospitality (Feb. — Sept. 1968). and to the University of Cluj, for a leave of absence. We are also indebted to Dr. Milton R. Smith Jr. for assistance.

---

[31] W. Steinkopf, H. Jakob and H. Penz, *Liebigs Ann. Chem.*, **512**, 136 (1934).
[32] H. Gilman and J. Swiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1847 (1940).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *2*, 311–318 (1971)

AS-TRIAZINE DERIVATIVES WITH POTENTIAL THERAPEUTIC ACTION. XII[1]

5-HYDRAZINE-6-ALKYL/ARYLTHIO-AS-TRIAZINE-3(2H) ONE AND ITS DERIVATIVES

C. CRISTESCU

Chemical Pharmaceutical Research Institute, Bucharest
Şos. Vitan 112

Received June 25 1970

5-Hydrazine-6-alkyl/arylthio-as-triazines-3(2H) one have been prepared through a selective hydrazinolysis of 5-methylthio-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H) one without affecting the 6-alkyl/arylthio-group. These compounds in the presence of HNO_2 or HCOOH, gave cyclocondensation reactions leading to tetrazolo-[1,5-d]-as-triazines and s-triazolo [4,3-d]-as-triazines respectively.

In a previous publication[1] of our laboratories we have reported the stability of 6-methylthio-group — in hydrolysis, ammonolysis and hydrazinolysis reactions — in comparison with 3 and 5-methylthio-groups of the as-triazine ring. The stability of the 6-alkyl/arylthio-groups, in the hydrolysis and ammonolysis reactions was also observed.[2] These results suggested the application of the hydrazinolysis reaction to the 6-alkyl/arylthio-5-methylthio-as-triazine-3(2H) one in order to obtain the 5-hydrazine-6-alkylarylthio-as-triazine-3(2H) one derivatives.

6-Alkyl/arylthio-as-triazine-3,5 (2H,4H) diones[3,4] (I) with phosphorus pentasulphide at a molar ratio of 2 : 1 (substance : P_2S_5) lead to 5-thioxo-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3,5(2H, 4H) diones[2] (II). Alkylation of 5-thioxo-derivatives with methyl iodide in sodium hydroxide (1 Ec.) is leading to 5-methylthio-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H) one[2] (III).

Studies on 6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione[3] (I-A) yielded some interesting results. Compound I-A with phosphorus pentasulphide in pyridine (0.1% water) at a molar ratio of 2 : 1 (substance : P_2S_5)

---

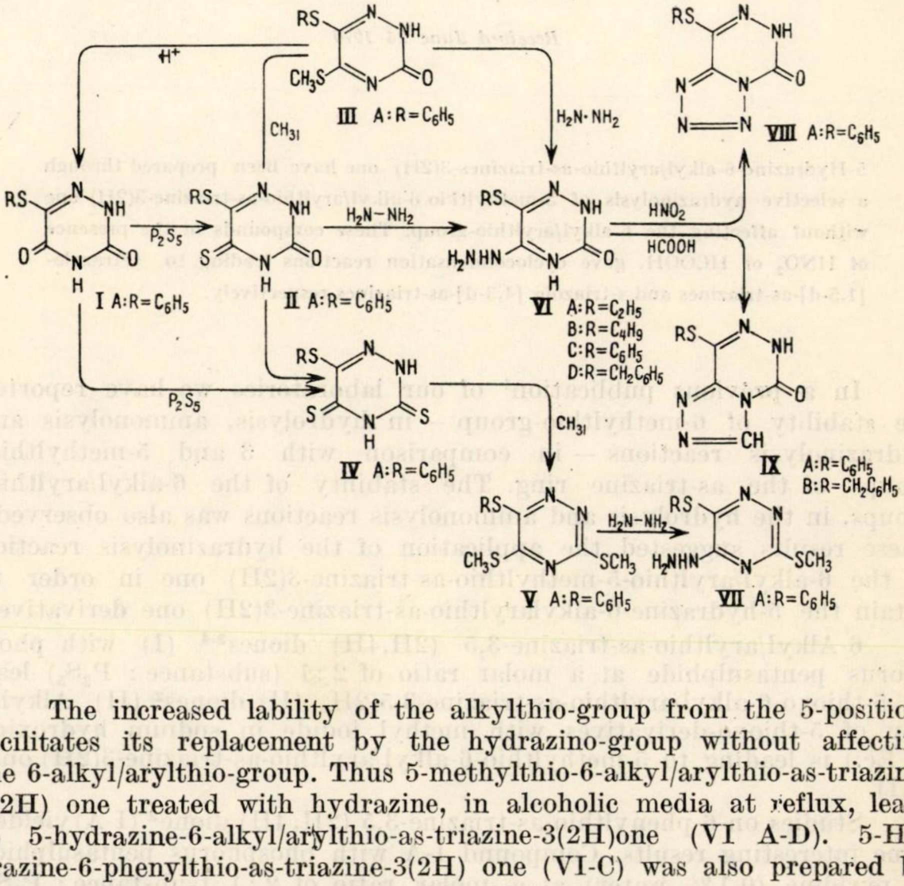
[1] Part XI : C. Cristescu and S. Sitaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 135 (1971).

[2] C. Cristescu and S. Sitaru, *Rev. Roumaine Chim.*, in press.

[3] C. Cristescu and J. Marcus, *Pharmazia*, **16**, 135 (1961).

[4] C. Cristescu and T. Panaitescu, *Pharmazia*, **17**, 209 (1962).

gave 5-thioxo-6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione (II-A) with 90% yield. Refluxing II-A with phosphorus pentasulphide (1 : 2 substance-P_2S_5) in pyridine gave 3,5-dithioxo-6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H,4H) dithione (IV-A) with 30% yield. Compound IV-A was alternately prepared from I-A and P_2S_5 in pyridine at a molar ratio 1 : 4 (substance : P_2S_5) with 20% yield. Alkylation of II-A with methyl iodide in hydroalcoholic sodium hydroxide solution (1 Ec.) led to 5-methylthio-6-phenylthio-as-triazine-3(2H) one (III-A). Similarly, 3,5-dimethylthio-6-phenylthio-as-triazine (V-A) was prepared from IV-A in the presence of 2 Ec. of sodium hydroxide.


H+
III A:R=C6H5
CH3I
H2N·NH2
VIII A:R=C6H5
P2S5
H2N–NH2
HNO2
HCOOH
I A:R=C6H5
II A:R=C6H5
VI A:R=C2H5
B:R=C4H9
C:R=C6H5
D:R=CH2C6H5
P2S5
CH3I
IV A:R=C6H5
IX A:R=C6H5
B:R=CH2C6H5
H2N–NH2
V A:R=C6H5
VII A:R=C6H5

The increased lability of the alkylthio-group from the 5-position, facilitates its replacement by the hydrazino-group without affecting the 6-alkyl/arylthio-group. Thus 5-methylthio-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H) one treated with hydrazine, in alcoholic media at reflux, leads to 5-hydrazine-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H)one (VI A-D). 5-Hydrazine-6-phenylthio-as-triazine-3(2H) one (VI-C) was also prepared by hydrazinolysis of 5-thioxo-derivative II-A in the presence of a large amount of hydrazine, with low yield. In the case of hydrazinolysis of the 3,5-dimethylthio-6-phenylthio-as-triazine, only the 5-methylthio-group was replaced by hydrazine to give 3-methylthio-5-hydrazine-6-phenylthio-as-triazine (VII).

The stability of 6-alkyl/arylthio-groups allowed the application of the cyclocondensation reactions[5–10] on 5-hydrazino-derivatives. Thus 5-hydrazine-6-phenylthio-as-triazine-3(2H) one through diazotation at 0°, in hydrochloric acid media, gives 5-oxo-5,6-dihydro-8-phenylthiotetrazolo-[1.5-d]-as-triazine (VIII). When 5-hydrazino-derivatives VI-C and VI-D were refluxed with formic acid they yielded 8-phenylthio- or 8-benzylthio-5-oxo-5, 6-dihydro-s-triazolo[4.3-d]-as-triazine, (IX-A) or (IX-B) respectively.

The structure of the tautomeric oxygen and sulfur-containing as-triazines described above are the oxo- and thioxo forms, rather than the hydroxy and mercapto forms. This 3-oxo-derivatives (II-IV and VI) show a strong band in the carbonyl vibration region. The value of the frequency $\tilde{\nu}$ (C = 0) is relatively higher (the wave number is between 1700 – 1730 cm^{-1}) than in the case of 5-oxo-derivatives. The C = 0 band in the tetrazolo- and s-triazolo-as-triazines is also higher (1750 cm^{-1}) than in the oxo- and oxothioxo-compounds.

The as-triazine-5-thioxo and 3,5-dithioxo show a strong band between 1166 and 1110 cm^{-1}. The C = S band in the dithioxo derivatives is displaced to lower frequencies than in case of the oxothioxoderivative. The infrared spectra of 5-hydrazino-derivatives (VI) showed two bands in the region of NH-stretching vibration; a sharp band between 3337 cm and 3374 cm^{-1} (except compound VI-D) and a large band at 3204 – 3258 cm^{-1}. These bands may be assigned to an asymmetrical and symmetrical (N-H) vibration of N-amino-group.[8–10]

ANTITUMOROUS EVALUATION

The results obtained from the testing of compounds prepared in this investigation are shown in part in table 1. The testing was performed under the auspices of the Cancer Chemotherapy National Service Center [CCNSC], Bethesda, Md. From the testing data available till now it is evident that this series of compounds possess a reduced activity as inhibitory agents in L 1210 lymphoid leukemia.

---

[5] R. Fusco and S. Rossi, *Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. Cl. Sci. mat. natur*, **88**, 173 (1955); *Chem. Abstr.*, **50**, 10743 (1956).

[6] A. Dornow, W. Abele and H. Menzel, *Chem. Ber.*, **97**, 2179 (1964).

[7] A. Dornow, H. Menzel and P. Marx, *Chem. Ber.*, **97**, 2185 (1964).

[8] T. Sasaki and K. Minamoto, *Chem. Ber.*, **100**, 3467 (1967).

[9] T. Sasaki, K. Minamoto and S. Fukuda, *Chem. Ber.*, **101**, 2747 (1968).

[10] K. Kalfus, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **33**, 2513 (1968).

Table 1

Screening data a,b

Compound	Test system[c]	No of injections[d]	Dose mg/Kg	Survivors (T/C)	Animal wt. dif. in g $(T-C)$[e]	Tumor wt. in g or Survival[f] days(T/C)	T/C[g] %
I−A	LE	1	400	4/4	−0.9	9.2/9.4	97
		1	200	4/4	0.3	9.2/9.4	97
		1	100	4/4	0.7	9.2/9.4	97
II−A	LE	1	400	3/6	−1.3	9.7/9.3	—
		1	300	5/6	−0.5	9.8/9.7	101
		1	150	6/6	0.6	9.8/9.7	101
		1	75	6/6	0.7	9.8/9.7	101
		9	300	6/6	−1.1	8.8/9.7	90
III−A	LE	1	400	0/6	−0.3	0.0/8.7	—
		1	300	0/6	−1.8	0.0/8.6	—
		1	150	6/6	0.0	8.7/8.6	101
		1	75	6/6	−0.6	8.8/8.6	102
V−A	LE	1	400	2/6	−4.3	8.5/8.7	—
		1	300	3/6	−1.2	8.7/8.6	—
		1	150	6/6	−1.0	8.5/8.6	98
		1	75	6/6	−0.8	8.7/8.6	101
VI−A	LE	1	400	0/6	−0.4	0.0/10.0	—
		1	300	0/6	−0.3	0.0/9.4	—
		1	150	0/6	−0.3	0.0/9.4	—
		1	75	0/6	−0.3	0.0/9.4	—
VI−C	LE	1	400	2/6	−1.3	8.5/8.7	—
		1	300	5/6	−1.9	8.4/8.6	97
		1	150	6/6	−0.9	8.7/8.6	101
		1	75	6/6	−1.1	8.3/8.6	96
VI−D	LE	1	400	1/6	−2.8	9.0/8.7	—
		1	300	1/6	−3.3	7.0/8.6	—
		1	150	5/6	−0.6	7.6/8.6	88
		1	75	6/6	−1.6	8.3/8.6	96

a. Only a part of the data is presented

b. Assay were performed according to specifications established by CCNSC as reported in *Cancer Chemotherapy Rept.*, **25**, 1 (1962).

c. LE − L 1210 Lymphoid leukemia.

d. Total number of injections.

e. Average weight change of test group (T) minus average weight change of control (C) animals in grams.

f. Survival days for LE test systems.

g. The requirements for passing different stages of the sequential screen were the value of T/C in a single test at a nontoxic dose must be as follows: Stage 1 $T/C \geqslant 125\%$ and Stage 2 $T/C \geqslant 156\%$ (in L 1210 Lymphoid leukemia).

EXPERIMENTAL

The melting point was determined on a heating microscope stage. Analytical samples were dried at 20°/5 Torr 8 hours over P_2O_5. Infrared spectra were measured on pressed potassium bromide disks on a Zeiss-Jena UR−10 spectrophotometer.

5-Thioxo-6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H,4H) dione (II-A)

6-Phenylthio-as-triazine-3,5(2H,4H) dione (11,05 g; 0.05 M) was dissolved in pyridine (150 ml) with a content of 0.1–0.3% water and phosphorous pentasulphide (5.5 g; 0.025 M) was added at 50°. The mixture was heated under reflux for 4–5 hours under stirring. The clear orange-red solution was decanted after standing 10 hours at room temperature and concentrated at 40° under reduced pressure. The dry residue was dissolved in N/1 sodium hydroxide (250 ml), treated with active charcoal, filtered and adjusted to pH 2 with 10% hydrochloric acid. After cooling at 4° (over night) the product was recrystallized from ethanol-water (1.25 :1) to yield 10.65 g (90%) II-A with m.p. 236–238° (dec.). The analytical sample melted at 237–238° (dec.) from ethanol.

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1716 (C = 0), 1166 (C = S), 3250 (N–H)

$C_9H_7N_3OS_2$ *Calcd.* : C, 45.55; H, 2.97; N, 17.70; S, 27.02%;

(237.29) *Found* : C, 45.70; H, 3.00; N, 18.00; S, 26.90%.

5-Methylthio-6-phenylthio-as-triazine-3.5 (2H, 4H) dione (III-A)

5-Thioxo-6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione (2.37 h; 0.01 M) was dissolved at 40° in ethanol (100 ml) and 10 ml N/1 sodium hydroxide. The solution was cooled at room temperature and a solution of methyl iodide (1.4 g; 0.01 M) in ethanol (5 ml) was added. The mixture was stirred 3 hours at room temperature, evaporated *in vacuo* at 25 ml and extracted with chloroform (3 × 100 ml). The chloroform solution washed with water (2 × 50 ml), dried (Na_2SO_4) and evaporated *in vacuo.* The dry residue after recrystallization from ethanol yields 2 g (80%) III-A with m.p. 200–202°. The analytical sample melted at 204–206° from isopropanol.

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1700 (C = 0), 3250 (N – H)

$C_{10}H_9N_3OS_2$ *Calcd.* : C, 47.78; H, 3.60; N, 16.71; S, 25.46%;

(251,32) *Found* : C, 47.90; H, 3.75; N, 16.95; S, 25.80%.

Hydrolysis : 0.251 g of III-A was boiled with 15 ml ethanol and 1 ml of 10% hydrochloric acid, for 30 minutes.The solution was evaporated *in vacuo* and the residue was recrystallized from ethanol-water (15). Yield, 0.176 g (80%) 6-phenylthio-as-triazine-3,5(2H,4H) dione (I–A) with m.p. 186–188°. Showing no depression when mixed with an authentic sample.

3,5-Dithioxo-6-phenylthio-as-triazine-3,5,(2H,4H) dithione (IV-A)

5-Thioxo-6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione (2,37 g; 0.01 M) was dissolved in pyridine (100 ml) with a content of 0.1% water, and phosphorus pentasulphide (4.4 g; 0.02 M) was added at 60°. The mixture was heated under reflux for 6 hours under stirring. The clear brown-red solution was decanted after standing 10 hours at room temperature and concentrated under reduced pressure. The dry residue was dissolved in N/1 sodium hydroxide, treated with active charcoal and filtered. After being adjusted to pH 2 with 10% hydrochloric acid, the product was filtered, dried and purified by column chromatography on silicagel using benzene and benzene-ethyl acetate (50:2). Yield, 0.76 g (30%) of IV–A with m.p. 280–282° (dec.). The analytical sample melted at 282–284° (dec.) from ethanol.

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1110 (C = S), 3230 (N – H).

$C_9H_7N_3S_3$ *Calcd.* : C, 42,66; H, 2.78; N, 16.58; S, 37.96 %;

(253.36) *Found* : C, 42.80; H, 2.90; N, 16.70; S, 38.10%.

2.21 g (0.01 M) 6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione was treated with phosphorus pentasulphide (8,8 g; 0.04 M) in pyridine (200 ml) as for the first method, to give 0.5 g (20%) 3,5-dithioxo-6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H,4H) dithione with m.p. 282—284° (dec.). The elementary analysis, T. L. Chromatography and infrared spectrum was identical with that of the authentic sample.

3,5-Dimethylthio-6-phenylthio-as-triazine (V-A)

3,5-Dithioxo-6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H,4H) dithione (2.43 g; 0.01 M) was dissolved in ethanol (150 ml) and 20 ml N/1 sodium hydroxide. A solution of methyl iodide (2.96 g; 0.021M) in ethanol (10 ml) was added and the mixture was kept standing at room temperature for 16 hours. The solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was dissolved in chloroform. The chloroform solution was washed with water and dried (Na_2SO_4). The solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was recrystallized from ethanol. Yield, 2.83 g (85%) V-A with m.p. 79—80°. The analytical sample has m.p. 80—82°, after recrystallization from isopropanol.

$C_{11}H_{11}N_3S_3$ *Calcd.*: C, 46.55; H, 3.94; N, 14.94; S, 34.06 %;
(281.22) *Found*: C, 46.70; H, 4.10; N, 15.10; S, 34.30%.

5-Hydrazine-6-ethylthio-as-triazine-3 (2H) one (VI-A)

5-Methylthio-6-ethylthio-as-triazine-3 (2H) one[2] (3.2 g; 0.016 M) was dissolved in isopropanol (100 ml) and 1.5 g (1.2 of 100%; 0.028 M) 80% hydrazine hydrate was added at 60°. The mixture was heated under reflux for 3 hours under stirring, cooled at room temperature, adjusted to pH 5 with 10% hydrochloric acid and maintained at 4° over night. Yield, 2.4 g (80%) of VI-A with m.p. > 300°. For analysis, a sample was recrystallized two times from ethanol.

I.R., $\tilde{\nu}$ max. in cm^{-1}, 1700 (C = 0), 3333 as (N — H), 3216 s (N — H), 1560 δ (N — H)
$C_5H_9N_5OS$ *Calcd.*: C, 32.12; H, 4.84; N, 37.41; S, 17.12%;
(187.22) *Found*: C, 32.30; H, 4.90; N, 37.50; S, 17.00 %.

5-Hydrazine-6-butylthio-as-triazine-3 (2H) one (VI-B)

5-Methylthio-6-butylthio-as-triazine-3(2H)one[2] (1.15 g; 0.005 M) was dissolved in ethanol (50 ml) and 100% hydrazine hydrate (0.5 g; 0.01 M) was added at 40°. The mixture was heated at reflux for 3 hours under stirring, cooled at room temperature, adjusted at pH 6 with acetic acid and evaporated *in vacuo*. The residue was dissolved in hot ethanol (35 ml) and the solution was cooled 3 hours at 0°. The solid was filtered and recrystallized from ethanol. Yield, 0.75 g (70%) VI-B with m.p. > 300°. For analysis, a sample was recrystallized two times from ethanol.

I. R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1700 (C = 0), 3374 as (N — H), 3224 s (N — H), 1650 δ (N — H)
$C_7H_{13}N_5OS$ *Calcd.*: C, 39.05; H, 6.08; N, 32.53; S, 14.89 %;
(215.27) *Found*: C, 39.30; H, 6.10; N, 32.40; S, 14.70%.

5-Hydrazine-6-phenylthio-as-triazine-3 (2H) one (VI-C)

5-Thioxo-6-phenylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione (2.37 g; 0.01 M) was dissolved in ethanol (100 ml) and 12.4 g 80% hydrazine hydrate was added at 60°. The mixture was heated under reflux for 2 hours under stirring. After cooling at room temperature the mixture was filtered and the filtrate was evaporated *in vacuo*. The oil residue was dissolved in water (50 ml) and the solution was adjusted to pH 5 with glacial acetic acid. The precipitate was filtered and recrystallized from ethanol. Yield, 0.94 g (40 %) of VI-C with m.p. > 300°. For analysis a sample was recrystallized two times from ethanol.

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1716 (C = 0), 3350 as (N – H), 3204 s (N – H), 1590 δ (N – H)

$C_9H_9N_5OS$ *Calcd.*: C, 45.94; H, 3.85; N, 29.92; S, 13.62%;

(235.26) *Found*: C, 46.10; H, 3.90; N, 29.80; S, 13.80%.

5-Methylthio-6-phenylthio-as-triazine-3 (2H) one (2.51 g; 0.01 M) was dissolved in isopropanol (100 ml) and 100 % hydrazine hydrate (0.55 g, 0.011 M) was added at 40°. The mixture was heated at reflux for 1 hour under stirring, cooled at 4° and maintained at this temperature over night. The precipitate was filtered and recrystallized from ethanol. Yield, 1.88 g (80 %) of VI-C with m.p. > 300°. The elementary analysis and infrared spectrum were identical to that of authentic sample.

5-Hydrazine-6-benzylthio-as-triazine-3 (2H) one (VI-D)

5-Methylthio-6-benzylthio-as-triazine-3(2H)one[11] (2.65 g; 0.01 M) was dissolved in ethanol (200 ml) and 100 % hydrazine hydrate (0.55 g; 0.011 M) was added. The mixture was heated at reflux 90 minutes, cooled at room temperature, adjusted to pH 5 with 10 % hydrochloric acid and maintained at 4° over night. The precipitate was filtered and recrystallized from ethanol-water (1 : 1). Yield, 2.30 g (92 %) of VI-D with m.p. > 300°. For analysis a sample was recrystallized from ethanol-water (1 : 1).

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1750 (C = 0), 3430 as (N – H), 3258 s (N – H), 1590 δ (N – H)

$C_{10}H_{11}N_5OS$ *Calcd.*: C, 48.17; H, 4.44; N, 28.09; S, 12.86 %;

(249.29) *Found*: C, 48.30; H, 4.40; N, 28.30; S, 12.70 %.

3-Methylthio-5-hydrazine-6-phenylthio-as-triazine (VII-A)

3,5-Dimethylthio-6-phenylthio-as-triazine (1.40 g; 0,005 M) was dissolved in isopropanol (100 ml) and 0.31 g 80 % hydrazine hydrate (0.25 g of 100 %; 0.005 M) was added at 70°. The mixture was heated under reflux for 3 hours under stirring. After the solution was concentrated *in vacuo*, the resulting syrup was dissolved in hot ethanol (25 ml). The solution was filtered and cooled at –5°. Yield, 0.93 g (70 %) of VII-A with m.p. 146–148° (dec.). The analytical sample melted at 149–151° (dec.) from ethanol.

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 3358 as (N – H), 3233 s (N – H), 1595 δ (N – H)

$C_{10}H_{11}N_5S_2$ *Calcd.*: C, 45.25; H, 4.17; N, 26.49; S, 24.25 %;

(246.36) *Found*: C, 45.40; H, 4.25; N, 26.70; S, 24.10 %.

8-Phenylthio-5-oxo-5,6-dihydro-tetrazolo [1,5-d]-as-triazine (VIII-A)

5-Hydrazine-6-phenylthio-as-triazine-3(2H) one (1.17 g; 0.005 M) was dissolved in 15 ml conc. hydrochloric acid. The solution was cooled at 0–3° and treated with sodium nitrite solution (0.347 g; 0.005 M in 5 ml water) by dropwise addition. The mixture was stirred for 1 hour at 0–3° and for 2 hours at room temperature. The solid which separated was removed by filtration and washed with 2 × 10 ml cold water. After recrystallization from ethanol-water (10:4) yield, 0.87 g (72%) of VIII-A, white needles with m.p. 168—169° (dec.). The analytical sample melted at 169—171° (dec.) from ethanol.

---

[11] C. Cristescu and V. Badea, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 913 (1967).

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1750 (C = 0), 3174 (N — H).

$C_9H_6N_6OS$ *Calcd.*: C, 43.89; H, 2.45; N, 34.13; S, 13.01 %;
(246.24) *Found*: C, 43,90; H, 2.70; N, 34.40; S, 13.10 %.

8-Phenylthio-5-oxo-5,6-dihydro-s-triazolo [4,3-d]-as-triazine (IX-A)

A mixture of 5-hydrazine-6-phenylthio-as-triazine-3 (2H) one (1.17 g; 0.005 M) and 98% formic acid (25 ml) was stirred under reflux for 2 hours. After the solution was concentrated *in vacuo*, the resulting residue was dissolved 40 ml of 10% sodium carbonate solution, filtered and adjusted to pH 6.5 with glacial acetic acid. The precipitate was recrystallized from ethanol to give 1.1 g (91%) of IX-A, light-yellow crystals with m.p. 221—223° (dec.). The analytical sample melted at the same temperature after recrystallization from ethanol.

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1758 (C = 0), 3130 (N—H)

$C_{10}H_7N_5OS$ *Calcd.*: C, 48.97; H, 2.87; N, 28.55; S, 13.04%;
(245.25) *Found*: C, 49.30; H, 2.90; N, 28.70; S, 13.10 %.

8-Benzylthio-5-oxo-5,6-dihydro-s-triazolo [4,3-d]-as-triazine (IX-B)

A mixture of 5-hydrazine-6-benzylthio-as-triazine-3 (2H) one (1.24 g; 0.005 M) and 98% formic acid (25 ml) was stirred under reflux for 2 hours. The solution was concentrated *in vacuo*, the residue was dissolved in 120 ml of 5% sodium carbonate solution and filtered. The filtrate was adjusted to pH 6 with glacial acetic acid and stored at 4° over night. Recrystallization of the product from ethanol afforded 1.1 g (85%) of IX-B with m.p. 183—185° (dec.). The analytical sample melted at the same temperature (from ethanol).

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1750 (C = 0), 3116 (N — H)

$C_{11}H_9N_5OS$ *Calcd.*: C, 50.95; H, 3.49; N, 27.01; S, 12.36%;
(259.28) *Found*: C, 50.90; H, 3.70; N, 27.30; S, 12.10%.

The author is grateful to Dr. Harry B. Wood Jr. of the Cancer Chemotherapy National Service Center, National Institute of Health, Bethesda, Md., for the antitumor screening date. Analyses were performed in the Analytical Department of our Institute by Mrs. Cornelia Ioan.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

2011 MAJ 20

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1962 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 3 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. V. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 4 pl., 30 lei.

I.P.I. — c. 6095

43 436

Lei 25.—

F 1103

04

REILFALVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 16
N° 3
Mars 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 16, 319 – 470 (1971), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

I. G. MURGULESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints:

A. T. BALABAN et V. EM. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICI, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, D. I. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à Întreprinderea de Comerț Exterior « LIBRI », Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest, 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 16, N° 3 Mars 1971

Page

V. EM. SAHINI and C. I. GHIRVU, Charge transfer study on the electronic structure and spectra of the monosubstituted naphthalenes 321–326

Z. MOSER, Determination of the thermodynamic properties in Zn–In liquid solutions 327–341

D. FĂTU et F. SEGAL, Étude de la déshydratation de l'oxalate de calcium et de la décomposition du carbonate de calcium en régime non linéaire de chauffage 343–349

S. SOLACOLU, R. DINESCU et MARIA ZAHARESCU, Les équilibres thermiques des phases dans le système $MgO-TiO_2-V_2O_5$ 351–356

R. DINESCU et M. CERCHEZ, Les équilibres de phase du système $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Équilibres de phase dans la zone acide du sous-système $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2-CaO.Al_2O_3.2SiO_2-3Al_2O_3.2SiO_2-SiO_2$ 357–371

P. SPACU and ELENA ANTONESCU, Terpyridyl complexes of lanthanides halogenoacetates 373–380

GR. POPA et D. N. TODOR, L'étude des alunites à l'aide de méthodes thermiques 381–387

CONST. GH. MACAROVICI et M. BENEA, Oxydes mixtes au titane. V. Les propriétés électriques et magnétiques des oxydes $Cr_2O_3.2TiO_2$ et $Cr_2O_3.3TiO_2$ 389–397

SOFIA MARCHIDAN, C. DRĂGULESCU and GH. FACSKO, Polarographic reduction of niobium in hydrochloric acid-thiocyanate medium. Influence of some foreign cations 399–409

C. LITEANU et C. MANOLIU, Détermination indirecte du soufre des pyrites par titrage flammephotométrique . . . . 411–415 R

M. E. MACOVSCHI, Equations of the polarographic waves of simple or complexed metal ions. V. The system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$ 417–426

CR. SIMIONESCU et KIM TAL HEN, Étude de la polymérisation de l'ester méthylique de l'acide propylique (EMP) avec triéthylamine (TEA) . . 427–432

G. FURNICĂ und O. CONSTANTINESCU, Die Strahlenresistenz der C–S-Bindungen aus makromolekularen Sulfon-Polyelektrolyten gegenüber der Einwirkung von γ-Strahlen 433–437

Rev. Roumaine Chim. **16**, 319 – 470 (1971), Bucarest

Page

J. ŚLIWIOK and TERESA KOWALSKA, The investigation of the oxidation process of oleyl (*cis*-9-octadecenoic) alcohol and oleic (*cis*-9-octadecenoic) acid . . . . R 439–448

M. MRACEC and Z. SIMON, Dewar *versus* Fukui P-atom model in Pariser-Parr-Pople calculations for heterocycles with phosphorus and nitrogen . . . 449–454

C. CRISTESCU and SILVIA SITARU, As-triazine derivatives with potential therapeutic action. XIII. 5-Amino-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H)one . 455–461

L. FEY, IUDITA SZÜCS and L. SZOTYORI, Analytical study on phenylacetylcarbinol . . . . R 463–470

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3* 321 – 326 (1971)

CHARGE TRANSFER STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND SPECTRA OF THE MONOSUBSTITUTED NAPHTHALENES

V. EM. SAHINI and C. I. GHIRVU *

Institute of Physical Chemistry, str. Galaţi 31, Bucharest, Romania

Received September 5, 1970

The method of Longuet-Higgins and Murrell has been applied to some monosubstituted naphthalenes, all necessary integrals being calculated by Pariser-Parr's approximation.

INTRODUCTION

The monosubstituted naphthalenes offer an additional interesting problem to those of the monosubstituted benzenes, namely the explanation of the differences between physico-chemical properties of the α and β isomers.

In their study on the electronic structure and spectra of the monosubstituted benzenes, Longuet-Higgins and Murrell have proposed a simplified method, [1,2] further developed by Nagakura and co-workers.[3,4] Kojima and Nagakura[5] have extended this method to the mono- and disubstituted naphthalenes, taking into account the locally excited states of naphthalene and two intramolecular charge-transfer configurations.

In the present paper this method has been applied, in a simplified variant, to α- and β-methylnaphthalene and to α-and β-naphthalenesulphonic acids. In our scheme we take into consideration the locally excited configurations of naphthalene described by the well-known wave functions ψ_α, ψ_p, ψ_β [6,7] and a single intramolecular charge-transfer configuration. For the electron-withdrawing substituents we maintain the same supposition as in one of our previous papers[8]. All necessary integrals were calculated by Pariser-Parr's approximation.[9]

---

* Permanent address: the "Al. I. Cuza" University, Physical Chemistry Laboratory, calea 23 August 11, Jassy, Romania.

[1] H. C. Longuet-Higgins and J. N. Murrell, *Proc. Phys. Soc.* **A 68**, 601 (1955).
[2] J. N. Murrell, *Proc. Phys. Soc.*, **A 68**, 969 (1955).
[3] K. Kimura and S. Nagakura, *Mol. Phys.*, **9**, 117 (1965).
[4] S. Nagakura, M. Kojima and Y. Moruyama, *J. Mol. Spectroscopy*, **13**, 174 (1964).
[5] M. Kojima and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1262 (1966).
[6] M. J. S. Dewar and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc.*, A **67**, 795 (1954).
[7] W. Moffitt, *J. Chem. Phys.*, **22**, 320 (1954).

CALCULATION METHOD

We consider Pariser's numbering for naphthalene, given in figure 1, the substituent being in positions 4 or 5.

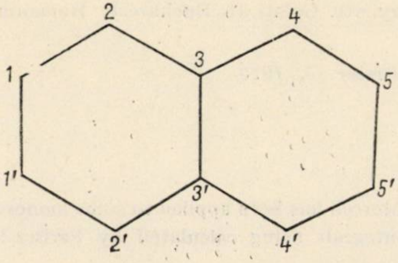


Fig. 1. — Numbering of the atoms for naphthalene.

We shall denote by Φ_1, Φ_2, $\Phi_3, \ldots \Phi_{10}$, the molecular orbitals of naphthalene, by $\Phi_x = \varphi_x$ the vacant orbital of the electron-withdrawing substituent, and by $\Phi_y = \varphi_y$ the double occupied orbital of the electron-releasing substituent.

The configurations which we shall take into consideration are :

$$\begin{aligned} &\psi_0 \\ &\psi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{46} - \psi_{57}) \\ &\psi_p = \psi_{56} \\ &\psi_\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{46} + \psi_{57}) \end{aligned} \tag{1}$$

where, for example,

$$\psi_{46} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\Phi_1\bar{\Phi}_1\Phi_2\bar{\Phi}_2\Phi_3\bar{\Phi}_3\Phi_4\bar{\Phi}_6\Phi_5\bar{\Phi}_5| + |\Phi_1\bar{\Phi}_1\Phi_2\bar{\Phi}_2\Phi_3\bar{\Phi}_3\Phi_6\bar{\Phi}_4\Phi_5\bar{\Phi}_5|\right], \tag{2}$$

and two intramolecular charge-transfer configurations, ψ_{5x} and ψ_{6y}, corresponding to the respective substituents, electron withdrawing and electron releasing. As indicated by Longuet-Higgins and Murrell[1] we shall have

---

[8] V. Em. Sahini and C. I. Ghirvu, *Rev. Roumaine Chim.*, (in print).

[9] R. Parisfr and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 466, 767 (1953)

$$\begin{aligned} E(\psi_{5x}) - E(\psi_0) &= I_N - A_x - J_{5x} \\ E(\psi_{y6}) - E(\psi_0) &= I_y - A_N - J_{6y} \end{aligned} \tag{3}$$

I_N being the ionization potential of naphthalene, A_x the electron affinity of the electron-withdrawing substituent, I_y the ionization potential of the electron-releasing substituent and A_N the electron affinity of naphthalene. J_{5x} and J_{5y} are the respective coulomb integrals.

The diagonal matrix elements corresponding to the configurations given by (1) are the transition energies of the well-known bands α, p and β of naphthalene. To calculate the diagonal matrix elements corresponding to intramolecular charge-transfer configurations we use equation (3), in which

$$\begin{aligned} J_{5x} = 0.0691\ [&\langle \varphi_x\varphi_1 | \hat{g} | \varphi_x\varphi_1 \rangle + \langle \varphi_x\varphi_5 | \hat{g} | \varphi_x\varphi_5 \rangle + \\ &+ \langle \varphi_x\varphi_{5'} | g | \varphi_{x\,5'} \rangle\ \varphi + \langle \varphi_x\varphi_{1'} | \hat{g} | \varphi_x\varphi_{1'}] + 0.1809\ [\langle {}^{\varphi_x}\varphi_2 | \hat{g} | \varphi_y\varphi_2 \rangle + \\ &+ \langle \varphi_x\varphi_4 | \hat{g} | \varphi_x\varphi_4 \rangle + \langle \varphi_x\varphi_{4'} | \hat{g} | \varphi_x\varphi_{4'} \rangle + \langle \varphi_x\varphi_{2'} | \hat{g} | \varphi_x\varphi_{2'} \rangle] \\ J_{6y} = 0.0691\ [&\langle \varphi_y\varphi_1 | \hat{g} | \varphi_y\varphi_1 \rangle + \langle \varphi_y\varphi_5 | \hat{g} | \varphi_y\varphi_5 \rangle + \\ &+ \langle \varphi_y\varphi_{5'} | \hat{g} | \varphi_y\varphi_{5'} \rangle + \langle \varphi_y\varphi_{1'} | \hat{g} | \varphi_y\varphi_{1'} \rangle] + 0.1809\ [\langle \varphi_y\varphi_2 | \hat{g} | \varphi_x\varphi_2 \rangle + \\ &+ \langle \varphi_y\varphi_4 | \hat{g} | \varphi_y\varphi_4 \rangle + \langle \varphi_y\varphi_{4'} | \hat{g} | \varphi_y\varphi_{4'} \rangle + \langle \varphi_y{}^{\varphi_{2'}} | \hat{g} | \varphi_y\varphi_{2'} \rangle], \end{aligned} \tag{4}$$

where the molecular orbitals of naphthalene, given by Pariser,[10] were used and the integrals over atomic orbitals were calculated by Pariser-Parr's approximation, $\hat{g}$ being the operator e^2/r_{ij}.

For the off-diagonal matrix elements, between the configurations given by equation (1) and the charge-transfer configurations, we get:

$$\begin{aligned} &\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{5x} \rangle = \sqrt{2}\, I_{5x}; \quad \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_{y6} \rangle = \sqrt{2}\, I_{y6} \\ &\langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_{5x} \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} I_{7x}; \quad \langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_{y6} \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} I_{y4} \\ &\langle \psi_p | \hat{H} | \psi_{5x} \rangle = I_{6x}; \ \langle \psi_p | \hat{H} | \psi_{y6} \rangle = -I_{y5} \\ &\langle \psi_\beta | \hat{H} | \psi_{5x} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} I_{7x}; \quad \langle \psi_\beta | \hat{H} | \psi_{y6} \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} I_{y4} \end{aligned} \tag{5}$$

---

[10] R. PARISER, *J. Chem. Phys.*, **24**, 250 (1956).

where

$$I_{ij} = \langle \Phi_i(1) \,|\, \hat{H}_{\text{core}}(1) \,|\, \Phi_j(1) \rangle.$$

Finally, the energy levels and wave functions are computed using the variation method.

RESULTS AND DISCUSSION

For the α- and β-naphthalenesulphonic acid we used the parameters of our earlier papers.[8,11] The ionization potential and the electron affinity of naphthalene were those indicated bu Hush and Pople[12] ($I_N = 8.30$ eV, $A_N = 0.65$ eV). For the methyl group the ionization potential of ethane, given by Watanabe[13] (11.65 eV), was used, and Streitwieser's value 0.7 β_0 for $\beta_{4(5)x}$ was considered[14], β_0 being the standard resonance integral ($\beta_0 = 2.371$ eV[9]). As transition energies for naphthalene we used those of the preceding paper[15]:

$$E(\psi_\alpha) - E(\psi_0) = 3.95 \text{ eV}, \; E(\psi_p) - E(\psi_0) = 4.35 \text{ eV},$$

$E(\psi_\beta) - E(\psi_0) = 5.62$ eV. The molecules which we deal with are considered planar and the distances are: $d_{c-s} = 1.90$ Å,[11] $d_{c-\text{CH}_3} = 1.51$ Å[16] and $d_{\text{C}-\text{C}}$ (for the neighbouring carbon atoms) $= 1.40$ Å. The values of the integrals as well as the corresponding distances are given in table 1, the calculated energy levels and wave functions in table 2 and the theoretical and experimental transition energies in table 3.

The results of the table 3 are consistent with our preceding ones, as well as with those obtained by Kojima and Nagakura.[5] In our case the agreement between theoretical and experimental data is better for the α-naphthalene compounds. This is perhaps due to the fact that as compared to the α one, the β substitution affects to a greater extent the spectrum in the near ultraviolet region of naphthalene, which here has two longitudinal polarized bands. In the case of the α-naphthalene compounds the configurations described by the wave functions ψ_α and ψ_β do not interact with the intramolecular charge-transfer configuration, but the corresponding transition energies will, however, be modified due to the interaction between ψ_0 and ψ_{5x}.

---

[11] V. Em. Sahini, C. I. Ghirvu and P. V. Macovei, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 237 (1967).

[12] N. S. Hush and J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 600 (1955).

[13] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **26**, 542 (1957).

[14] A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley and Sons, Inc., New York, London, 1962, p. 131.

[15] V. Em. Sahini and C. I. Ghirvu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 275 (1969).

[16] P. Knowlton and W. R. Carper, *Mol. Phys.*, **11**, 219 (1966).

[17] H. H. Jaffé and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962, p. 303.

Table 1

Values of the integrals over atomic orbitals (eV)

Integral[a)]	α-methyl-naphthalene		α-naphthalene-sulphonic acid		Integral	β-methyl-naphthalene		β-naphthalene-sulphonic acid	
	Distance[b)] $i-x$ (Å)	Value	Distance $i-x$ (Å)	Value		Distance $i-x$ (Å)	Value	Distance $i-x$ (Å)	Value
$\langle XX \mid 44\rangle$	1.51	7.18	1.90	6.43	$\langle XX \mid 55\rangle$	1.51	7.18	1.90	6.43
$\langle XX \mid 33\rangle = \langle XX \mid 55\rangle$	2.52	5.29	2.87	4.83	$\langle XX \mid 44\rangle = \langle XX \mid 5'5'\rangle$	2.52	5.29	2.87	4.83
$\langle XX \mid 3'3'\rangle = \langle XX \mid 5'5'\rangle$	3.81	3.66	4.18	3.38	$\langle XX \mid 33\rangle = \langle XX \mid V'4'\rangle$	3.81	3.66	4.18	3.38
$\langle XX \mid 4'4'\rangle$	4.31	3,26	4.68	3.02	$\langle XX \mid 3'3'\rangle$	4.31	3.26	4.68	3.02
$\langle XX \mid 22\rangle$	2.84	4.80	3.06	4.54	$\langle XX \mid 22\rangle$	4.92	2.87	5.26	2.71
$\langle XX \mid 11\rangle$	4.23	3.31	4.45	3.18	$\langle XX \mid 11\rangle$	6.17	2.27	6.53	2.19
$\langle XX \mid 1'1'\rangle$	5.10	2.77	5.38	2.65	$\langle XX \mid 1'1'\rangle$	6.48	2.19	6.87	2.08
$\langle XX \mid 2'2'\rangle$	4,92	2.87	5.26	2.71	$\langle XX \mid 2'2'\rangle$	5.68	2.50	6.07	2.35

a) $<XX/ii> = <\varphi_x(1)\,\varphi_i(2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\varphi_x(1)\,\varphi_i(2)>$;

b) i is the number of the respective carbon atom.

Table 2

Energy levels and wave functions of some monosubstituted naphthalenes

Energy levels (eV)	Wave functions				
	ψ_0	ψ_{χ}	ψ_p	ψ_β	$\psi\, 5x(y6)$
	α-naphthalenesulphonic acid				
$E_0 = -0.1733$	0.9797	0.0000	−0.0265	0.0000	−0.1985
$E_1 = 3.7329$	0.1614	0.0000	0.6909	0.0000	0.7047
$E_2 = 3.9500$	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$E_3 = 4.9204$	−0.1184	0.0000	0.7925	0.0000	−0.6812
$E_4 = 5.6200$	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	β-naphthalenesulphonic acid				
$E_0 = -0.0607$	0.9933	0.0117	0.0097	−0.0082	−0.1140
$E_1 = 3.7114$	−0.0682	0.8231	0.2801	−0.1029	−0.4783
$E_2 = 4.2133$	−0.0378	−0.4697	0.8243	−0.0879	−0.3012
$E_3 = 4.9024$	0.0766	0.3061	0.4808	0.4063	0.7101
$E_4 = 5.8036$	−0.0368	−0.0895	−0.1040	0.9036	−0.4041
	α-methylnaphthalene				
$E_0 = -0.1469$	0.9892	0.0000	0.0161	0.0000	0.1456
$E_1 = 3.9500$	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$E_2 = 4.2566$	0.0431	0.0000	0.9820	0.0000	0.1837
$E_3 = 5.6200$	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
$E_4 = 6.9303$	−0.1400	0.0000	−0.1880	0.0000	0.9721
	β-methylnaphthalene				
$E_0 = -0.0532$	0.9962	0.0103	−0.0085	0.0072	−0.0859
$E_1 = 3.8718$	−0.0253	0.9752	−0.1451	0.0436	−0.1591
$E_2 = 4.2960$	0.0174	0.1676	0.9772	−0.0438	0.1210
$E_3 = 5.5111$	−0.0246	−0.0676	0.0827	0.9693	−0.2202
$E_4 = 7.5342$	0.0779	0.1271	−0.1303	0.2380	0.9505

Table 3

Calculated and experimental transition energies of some monosubstituted naphthalenes (eV)

Transition	Transition energies (eV).							
	α-naphthalenesulphonic acid		β-naphthalenesulphonic acid		α-methylnaphthalene		β-methylnaphthalene	
	Theoret.	Exp. a)	Theoret.	Exp. a)	Theoret.	Exp. b)	Theoret.	Exp. b)
$E_0 \to E_1$	3.91	3.91	3.77	3.88	4.10	3.95	3.92	3.89
$E_0 \to E_2$	4.12	4.21	4.27	4.35	4.40	4.23	4.34	4.33
$E_0 \to E_3$	5.09		4.96		5.77	5.52	5.56	5.52
$E_0 \to E_4$	5.79	5.44	5.86	5.30 5.40	7.08	—	7.59	—

a) Results of reference [15];

b) M. GELUS, J. M. BONNIER and PH. TRAYNARD, Compt. Rend., **255**, 2575 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3* 327–341 (1971)

DETERMINATION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES IN Zn–In LIQUID SOLUTIONS

Z. MOSER

Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy
Reymonta st., Krakow, Poland

Received October 2, 1970

The author has used the EMF method of concentration cells. The measurements were performed for the zinc concentration $X_{Zn}=0.01-0.9$ mole fractions at 714, 757 and 805°K. Experimental results enabled the calculation of the partial functions for zinc. In order to determine the partial function for indium and the functions for 1 mole of the Zn–In liquid solutions Krupkowski's formulae have been applied. Zn–In liquid solutions were found as semi-regular; in this case the partial heat of solution of zinc and partial entropies are independent of temperature.

1. INTRODUCTION

Research work on the determination of thermodynamic properties in liquid metal solutions has been carried out for some time in the Institute of Metallurgy of the Polish Academy of Sciences. For this purpose the EMF method of concentration cells has chiefly been used wherein the cells are set with liquid electrodes and electrolyte. The investigations deal with liquid binary and multicomponent zinc alloys which can be divided into two groups. The former covers the measurements of alloys for zinc concentration above 0.1 mole fraction, whereas the latter – the dilute zinc alloys when $X_{Zn} = 0.01$ to 0.1.

Examination of dilute alloys has in view the determination of interaction parameters and limiting zinc concentrations, whereas errors induced by the EMF method permit to define the partial thermodynamic functions. It is visible that the setting of the cells whose alloys components are close to zinc in the electromotive series causes marked errors when zinc concentration is $X_{Zn}= 0.01$. This is due to a side reaction occurring between the components of the electrolyte and those of the electrodes. Generally, this reaction may be expressed by

$$ZnCl_2 + Me = Zn + MeCl_2 \qquad (1)$$

where Me denotes an alloy component.

As follows from this reaction the decrement in the alloy component will lead to a decrease in the EMF value of the concentration cell. This phenomenon has already been observed in investigations on dilute liquid Zn–Cd and Zn–In alloys.

Research work on zinc and indium alloys helps to determine the interaction parameters ε_{Zn}^{Zn} in paper [1]; use was then made of the measurements for zinc concentration to $X_{Zn}=0.1$. The results presented in this paper based on measurements for $X_{Zn} = 0.1$ to 0.9 enabled the definition of thermodynamic properties in liquid zinc and indium alloys over the whole range of concentrations, as well as plotting of the functions for 1 mole of the solution. The latter have been found from Krupkowski's formulae.[2]

All investigations on the Zn—In system aim at the thermodynamic interpretation of the Zn—In—Pb alloys.

2. RESULTS OF MEASUREMENTS

With the aid of the EMF method of concentration cells the cells were arranged according to the following scheme:

$$(-)\,\mathrm{Zn}\;\Big|\;\mathrm{ZnCl_2,\ KCl,\ LiCl}\;\Big|\;\mathrm{Zn{-}In}(+) \tag{2}$$

Measurements were made for zinc concentrations $X_{Zn} = 0.01$ to 0.9 at 714, 757 and 805°K. The scheme of the apparatus, the composition of the electrolyte and the conditions of measurement have been given in previous papers[3-5]. Metals were of the 99.99 % purity and salts of the electrolyte chemically pure and additionally refined by fractional crystallization. Table 1 gives the results of the EMF of the cell (2), values of

Table 1

Experimental results at 714, 757 and 805°K

No.	X_{Zn}	EMF 714°	EMF 757°	EMF 850°K	γZn 714°	γZn 757°	γZn 805°	$\frac{dE}{dt}$ mV/°.10^2
1	0.0101	100.498	107.434	115.176	3.770	3.669	3.572	16.13
2	0.0301	68.188	74.685	81.938	3.618	3.362	3.127	15.11
3	0.0501	53.784	59.658	66.215	3.472	3.203	2.956	13.66
4	0.0700	44.705	50.058	56.034	3.337	3.075	2.837	12.45
5	0.1000	35.482	40.293	45.663	3.153	2.905	2.678	11.19
6	0.2000	19.580	23.026	26.874	2.644	2.467	2.303	8.01
7	0.3000	12.242	14.935	17.942	2.238	2.108	1.986	6.26
8	0.4000	8.689	10.802	13.161	1.884	1.795	1.710	4.91
9	0.5000	6.368	7.968	9.753	1.625	1.566	1.510	3.72
10	0.5999	4.937	6.276	7.772	1.420	1.375	1.332	3.11
11	0.7000	3.830	4.971	6.245	1.261	1.226	1.193	2.65
12	0.8000	2.932	3.524	4.185	1.136	1.122	1.108	1.38
13	0.9000	1.882	2.290	2.745	1.045	1.036	1.026	0.95

---

[1] Z. Moser, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Techn.*, **18**, 51 (1970).

[2] A. Krupkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Lett.*, **1**, 15 (1951).

[3] Z. Moser, *Arch. Hutn.*, **14**, 371 (1969).

[4] Z. Moser, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Techn.*, **17**, 27 (1969).

[5] Z. Moser, *Arch. Hutn.*, **15**, 125 (1970).

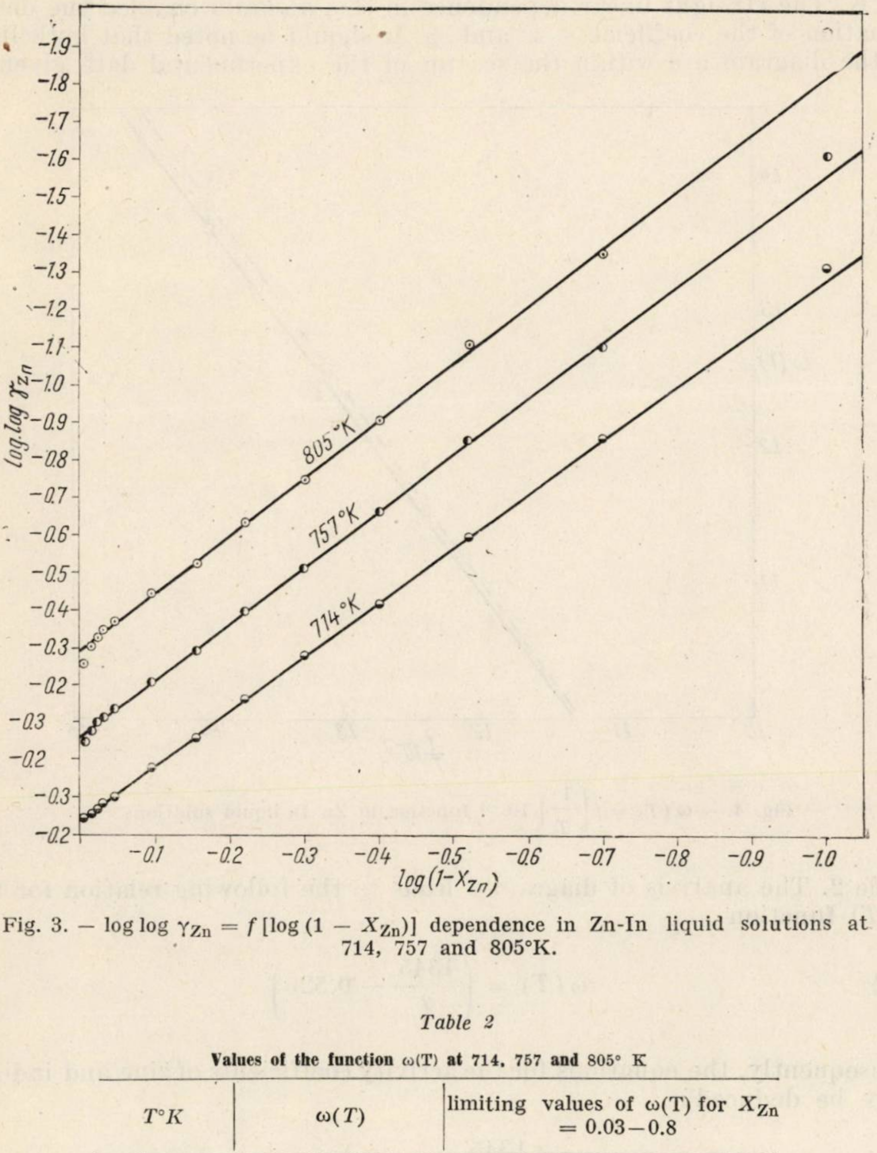


Fig. 3. — log log $\gamma_{Zn} = f\,[\log(1 - X_{Zn})]$ dependence in Zn-In liquid solutions at 714, 757 and 805°K.

Table 2

Values of the function ω(T) at 714, 757 and 805° K

T°K	$\omega(T)$	limiting values of ω(T) for $X_{Zn} = 0.03-0.8$
714	1.36422	1.34269—1.40598
757	1.25572	1.23360—1.26886
805	1.14821	1.06554—1.19287

in figure 4 corresponds to the data found from the diagram in the log $\Delta\overline{\mu}^{*}_{Zn} = f\ [\log\ (1 - X_{Zn})]$ plot where $\Delta\overline{\mu}^{*}_{Zn}$ denotes the partial excess chemical potential of zinc. This diagram has been traced for 714 and

05°K. The straight linear dependence in this diagram enabled the determination of the coefficients α and β. It should be noted that both lines in the diagram are within the scatter of the experimental data given in table 2. The analysis of diagram 4 leads to the following relation for the $\omega(T)$ function

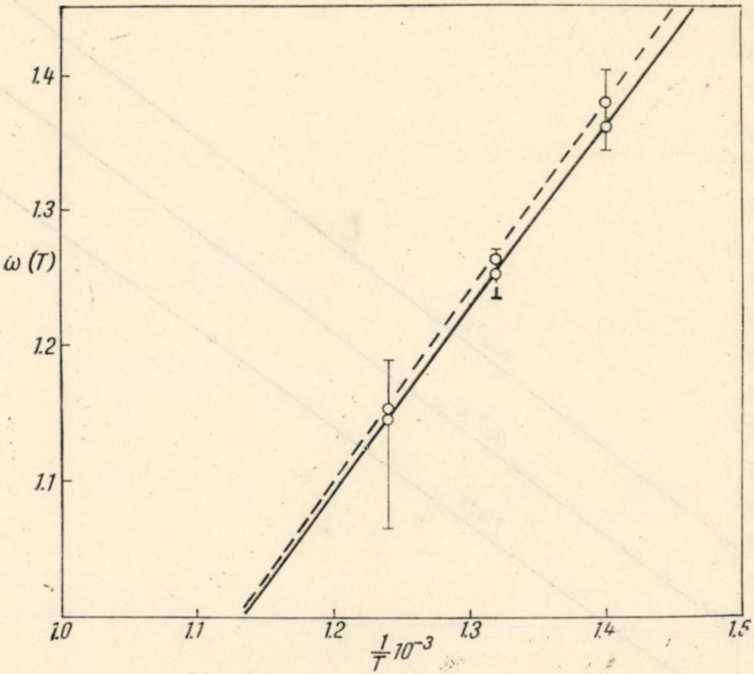


Fig. 4. — $\omega(T) = f\left(\frac{1}{T}\right) 10^{-3}$ function in Zn-In liquid solutions.

$$\omega(T) = \left(\frac{1345}{T} - 0.525\right) \tag{10}$$

Consequently, the equations for the activity coefficients of zinc and indium may be deduced :

$$\ln \gamma_{\mathrm{Zn}} = \left(\frac{1345}{T} - 0.525\right)(1 - X_{\mathrm{Zn}})^{1.49} \tag{11}$$

$$\ln \gamma_{\mathrm{Zn}} = \left(\frac{1345}{T} - 0.525\right) \left[(1-X_{\mathrm{Zn}})^{1.49} - 3.04\ (1-X_{\mathrm{Zn}})^{0.49} + 2.04\right] \tag{12}$$

Equations (11) and (12) facilitate the calculation of the thermodynamic functions in the zinc-indium liquid solutions. The comparison of the values of partial and molar heat of solution and entropies will be of activity coefficients and the $\frac{dE}{dT}$ slopes obtained from diagram 1. This diagram gives the dependence of the EMF on temperature for the particular compositions. Some measurements, especially for low zinc concentrations, were repeated several times considering the scatter of the experimental data. The average value of the results obtained was calculated by the method of least squares, and consequently recalculated in values at assumed constant temperatures 714, 757 and 805°K. The temperature range of the measurements was limited to 805°K because a higher temperature causes a distinct decrease in the EMF in comparison with the results at lower temperatures due to side reactions of the type :

(3) $1/2\ ZnCl_2 + In = 1/2\ Zn + InCl$

It should be expected that indium salts will also appear at higher valence in regard to the conditions of measurements, the degree of the dehydration of the salts and the duration of the measurements of one salt mixture. Values of the EMF can easily be recalculated in partial thermodynamic functions for zinc while using the equations :

(4) $\Delta\bar{\mu}_{Zn} = RT \ln a_{Zn} = -nEF$

(5) $a_{Zn} = \gamma_{Ze} \cdot X_{Zn}$

where $\Delta\bar{\mu}_{Zn}$ — change in the chemical potential of zinc,

a_{Zn} — zinc activity
n — valence
E — electromotive force in volts
F — Faraday's constant 23066 cal/volt gram-equivalent
γ_{Zn} — activity coefficient of zinc
X_{Zn} — mole fraction.

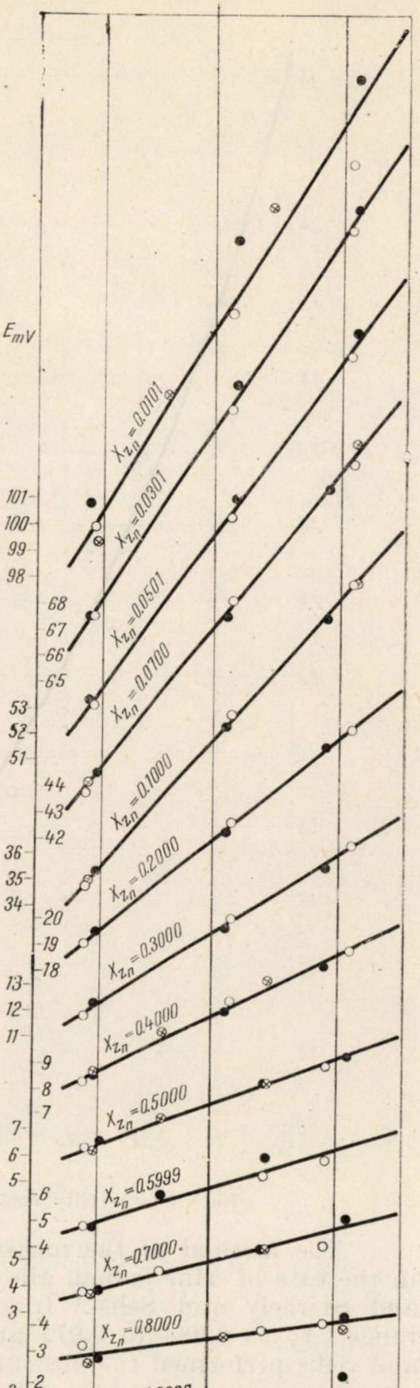


Fig. 1. — Dependence of the EMF on temperature in Zn—In liquid solutions.

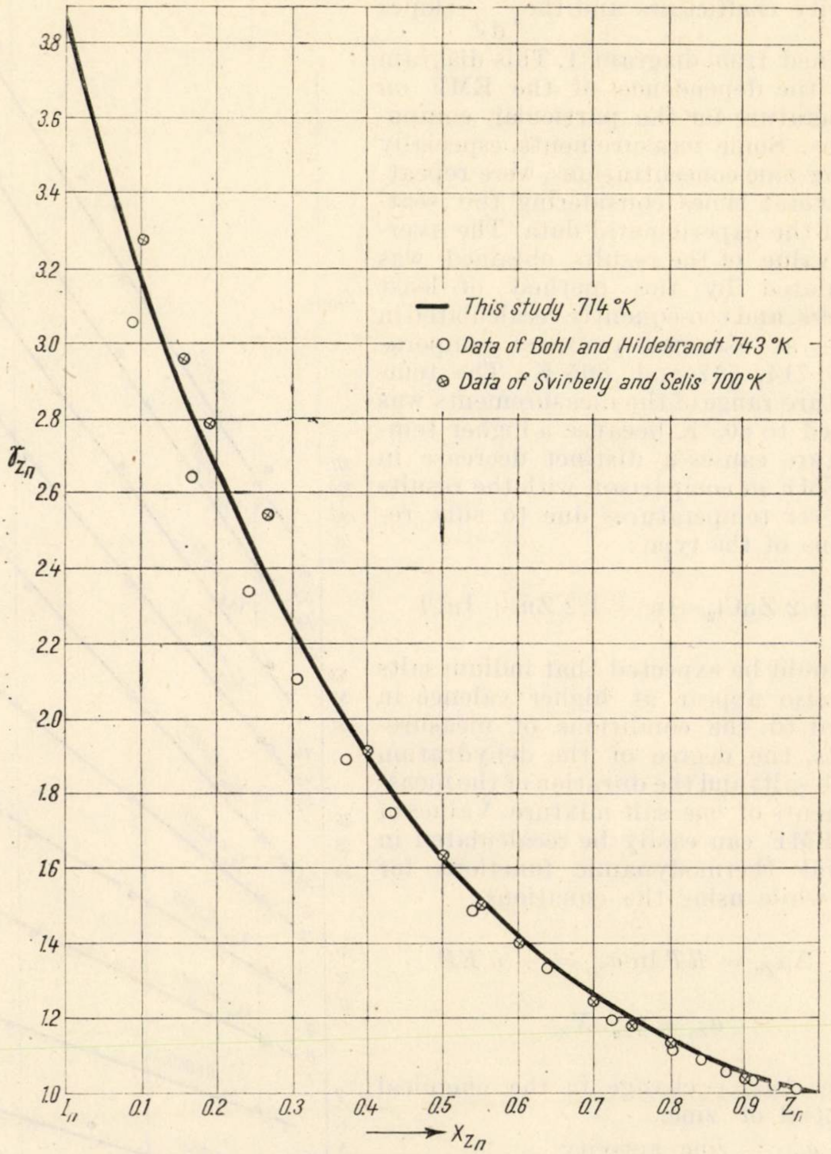


Fig. 2. — Activity coefficient of zinc *versus* composition.

The method of the measurement of the EMF concentration cell[8] in the case of zinc-indium alloys was applied by Bohl and Hildebrandt[6] and Svirbely and Selis.[7] Investigations deal with the concentration range $X_{Zn} = 0.084$ to 0.971 and temperatures 693 to 803°K. Svirbely and Selis performed the measurements for $X_{Zn} = 0.101$ to 0.901 at 700 to 790°K. In order to compare the author's own results with those of papers [6] and [7] the values of the activity coefficients of zinc *versus* the composition of the solution have been plotted in figure 2. The author's data were based on table 1; however, the values of Böhl's and Hildebrandt's paper refer to 743°K and Svirbely's and Selis' results to 700°K. It should be noted that the author's experimental results show a good agreement with the values presented in both papers.

---

[6] R. W. Bohl and V. D. Hildebrandt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2711 (1957).
[7] W. J. Svirbely and S. M. Selis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1532 (1953).

3. ZINC AND INDIUM ACTIVITY COEFFICIENTS AND INTEGRAL MOLAR FUNCTIONS OF ZN–IN LIQUID SOLUTIONS

The application of the EMF method of concentration cells makes possible the calculation of the partial thermodynamic functions of a less noble metal, in our case zinc. To determine the thermodynamic properties of the second component and the function of 1 mole of liquid solutions use may be made of Darken's method consisting in graphical integration[8] or of Krupkowski's formulae. On the basis of the thermodynamic properties of one component found from experimental data both these methods permit to calculate all integral and partial molar thermodynamic functions in the solutions considered. Darken's method was applied by Bohl and Hildebrandt as well as by Svirbely and Selis. In our Institute, Krupkowski's formulae were used in all investigations which recently led to the solution of the Zn—Sn—Cd—Pb quaternary solutions.[9–11]

For binary solutions, equations for activity coefficients of the substances 1, 2, take the form

$$\ln \gamma_1 = \omega(T)(1 - X_1)^m \tag{6}$$

$$\ln \gamma_2 = \omega(T)\left[(1 - X_1)^m - \frac{m}{m-1}(1 - X_1)^{m-1} + \frac{1}{m-1}\right]. \tag{7}$$

According to these equations the $\omega(T)$ function and m should be determined. The $\omega(T)$ function characterizes the regular or irregular type of solution, whereas the power exponent m has been called asymmetry coefficient.

Among the regular solutions, a group of the semi-regular solutions can be distinguished, whereas it may be assumed that the partial heat of solution and partial entropies of the components do not change with temperature for both types of solutions. For such solutions a linear change of the EMF values with temperature is obtained, and the knowledge of

---

[8] L. Darken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2**, 2909 (1950).

[9] W. Ptak and Z. Moser, *Trans. AMS-AIME*, **242**, 558 (1968).

[10] W. Ptak and Z. Moser, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Techn.*, **15**, 17 (1967).

[11] W. Ptak and Z. Moser, *Arch. Hutn.*, **13**, 373 (1968).

$\frac{dE}{dT}$ permits the immediate estimation of the partial entropy of the component for which the cell has been set.

For regular solutions the $\omega(T)$ function may be found from:

$$\omega(T) = \frac{\alpha}{T} \tag{8}$$

and for semi-regular solutions from:

$$\omega(T) = \frac{\alpha}{T} - \beta \tag{9}$$

As it will be subsequently shown the semi-regular solutions are characterized by a change in excess entropy. Among semi-regular solutions there are e.g. the Zn—Pb,[12] Zn—Bi[13] and Zn—In liquid solutions.

The power exponent m takes for the majority of metal solutions the values $1 \leqslant m \leqslant 2$, and the closer m approaches unity the greater is the asymmetry of such thermodynamic functions as the integral molar excess free energy and molar heat of mixing.

Subsequently, the coefficients appearing in the $\omega(T)$ function and m values may be established from experimental data. In order to determine the power exponent m use can be made of the results listed in table 1 which help to trace the diagram in the $\log \gamma_{\mathrm{Zn}} = \mathrm{f}\,[\log (1 - X_{\mathrm{Zn}})]$ plot. This diagram shown in figure 3 has been drawn for 714, 757 and 805°K; data for zinc concentrations $X_{\mathrm{Zn}} < 0.1$ have been also plotted. Except for the data for $X_{\mathrm{Zn}} = 0.9$ and 0.01 the straight linear character is maintained. By applying the method of least squares the slopes of the straight lines were preserved, and the following values for the particular temperatures were obtained: 714° $m = 1.46$, 757° $m = 1.49$ and 805° $m = 1.53$. Assuming the value $m = 1.49$ corresponding to the average temperature of measurements, and taking into account relation (6) and the data in table 1 the values of the $\omega(T)$ function may be determined for the whole range of concentrations and temperatures of the solutions examined. The data for $X_{\mathrm{Zn}} = 0.01$ and 0.9 have been excluded from the values of the $\omega(T)$ function as diverging from the remaining results. In this way, the arithmetic mean for 11 alloys relative to the compositions $X_{\mathrm{Zn}} =$ 0.03 to 0.8 were obtained; they are listed in table 2. The greatest scattering is observed at 805°K which proves the influence of the side reaction. The diagram in the $\omega(T) = f\left(\frac{1}{T}\,10^{-3}\right)$ plot was then traced as shown in figure 4. Here the straight linear dependence is obtained for regular and semiregular solutions, whereas the slope of the line is determined by the α coefficient, and the value of the point of intersection of the straight line with the $\omega(T)$ axis is given by the value of β. The dashed line special interest. For this purpose the formulae for the particular thermodynamic functions have been derived

---

[12] A. Krupkowski, *Freiberger Forschungshefte*, **B-67**, 101 (1962).

[13] W. Ptak and Z. Moser, *Arch. Hutn.*, **11**, 207 (1966).

$$\Delta\overline{H}_{Zn} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln \gamma_{Zn}}{\partial T}\right)_P = R\,\alpha(1-X_{Zn})^{1.49} = 2671\,(1-X_{Zn})^{1.49}$$

(13)

$$\Delta\overline{H}_{In} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln \gamma_{In}}{\partial T}\right)_P = 2671\;[(1-X_{Zn})^{1.49} - 3.04\,(1-X_{Zn})^{0.49} + 2.04]$$

(14)

$$\Delta H' = R\,\alpha\frac{1}{m-1}\,[1-(1-X_{Zn})^{0.49}]\,X_{In} = 5451\;[1-(1-X_{Zn})^{0.49}]\,X_{In}$$

(15)

$$-\,\Delta\overline{S}^*_{Zn} = R\,\beta\,(1-X_{Zn})^{1.49} \qquad (16)$$

$$\Delta\overline{S}_{Zn} = \frac{\Delta\overline{H}_{Zn} - \Delta\overline{\mu}_{Zn}}{T} \qquad (17)$$

where : $\Delta\overline{H}_{Zn}$ — partial heat of zinc solution
$\Delta\overline{H}_{In}$ — partial heat of indium solution
$\Delta H'$ — molar heat of solution
$\Delta\overline{S}_{Zn}$ — partial zinc entropy
$\Delta\overline{S}^*_{Zn}$ — excess partial zinc entropy.

With the aid of eqs. (13)—(17) the values of the particular thermodynamic functions at 714 and 805°K have been given in table 3. As it is seen from the formulae the partial and integral heat of solution and the entropies are independent of temperature which has been confirmed by the experimental data.

Table 3

Values of partial and molar thermodynamic functions in liquid Zn—In solutions calculated from (11) to (17)

No.	X_{Zn}	γ_{Zn}			γ_{In}			$\Delta\overline{H}_{Zn}$	$\Delta\overline{H}_{In}$	$\Delta H'$	$\Delta\overline{S}_{Zn}{}^*$	$\Delta\overline{S}_{Zn}$
		714°	757°	805°K	714°	757°	805°K					
1	0.01	3.814	3.432	3.092	1.000	1.000	1.000	2 631	0	26	1.027	10.177
2	0.03	3.664	3.308	2.989	1.001	1.001	1.001	2 553	2	78	0.996	7.963
3	0.05	3.522	3.189	2.981	1.003	1.002	1.002	2 475	5	128	0.966	6.918
4	0.07	3.386	3.076	2.797	1.005	1.005	1.004	2 397	10	177	0.936	6.220
5	0.10	3.194	2.915	2.663	1.011	1.010	1.009	2 283	21	247	0.891	5.466
6	0.20	2.650	2.454	2.275	1.044	1.041	1.037	1 916	86	452	0.748	3.946
7	0.30	2.223	2.087	1.961	1.108	1.099	1.090	1 570	201	612	0.613	3.005
8	0.40	1.887	1.795	1.708	1.210	1.192	1.175	1 248	375	724	0.487	2.308
9	0.50	1.622	1.562	1.504	1.370	1.336	1.304	951	619	785	0.371	1.748
10	0.60	1.415	1.377	1.340	1.620	1.560	1.502	682	949	789	0.266	1.281
11	0.70	1.253	1.231	1.210	2.031	1.921	1.818	442	1 393	729	0.173	0.882
12	0.80	1.143	1.131	1.119	2.770	2.557	2.361	243	2 003	595	0.095	0.538
13	0.90	1.045	1.041	1.038	4.394	3.910	3.484	86	2 909	369	0.034	0.243

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 327—341 (1971)

The values of the integral heat of mixing were noticed by Kleppa,[14] Oelsen and Zűhlke[15] with the aid of the calorimetric method. Kleppa carried out measurements for $X_{Zn} = 0.0663$ to 0.9680 at 723°K, and Oelsen and Zűhlke at 748°K for zinc concentrations $X_{Zn} = 0.00975$ to 0.9796. Their investigations have proved that the integral heat of mixing is independent of temperature. Kleppa, Oelsen and Zűhlke recalculated

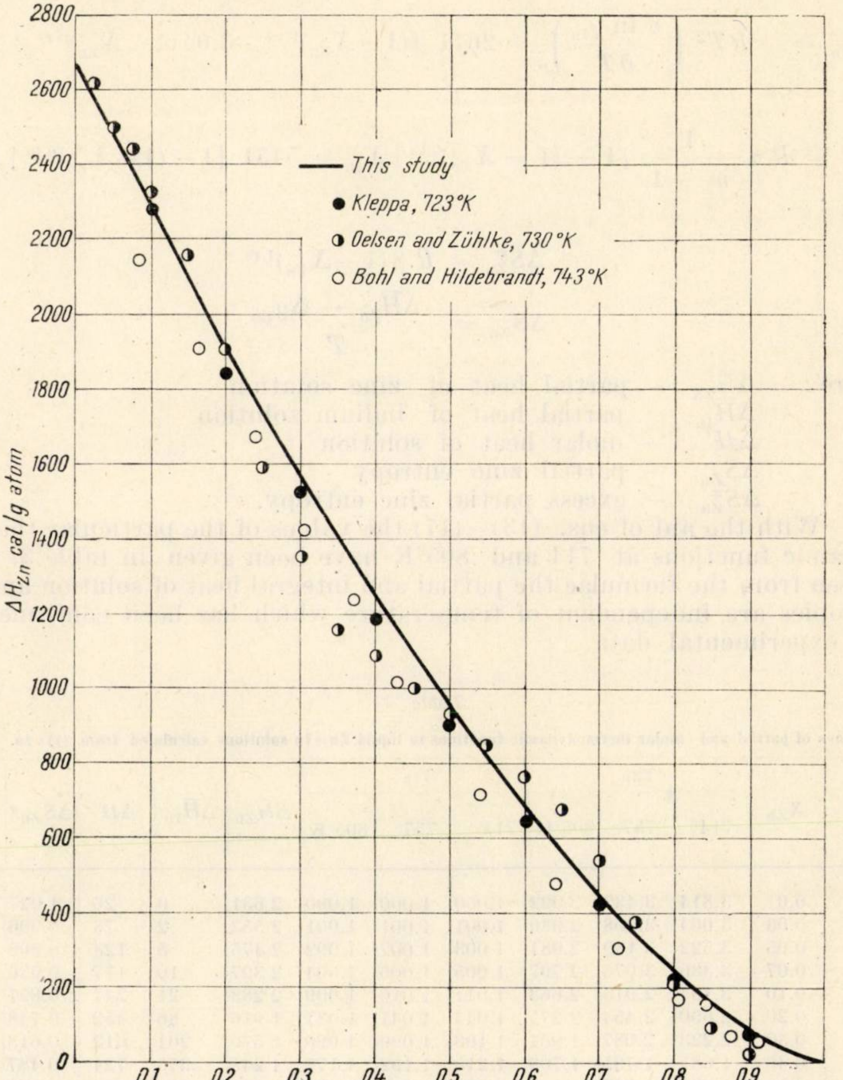


Fig. 5. — Partial molar enthalpy of zinc in Zn—In liquid solutions.

---

[14] O. J. Kleppa, *Acta Met.*, **6**, 225 (1958).

[15] W. Oelsen and P. Zühlke, *Arch. Eisenhüttenw.*, **27**, 743 (1956).

the values of the integral heat of mixing in partial molar enthalpy of zinc which enables the comparison with the same values obtained from the EMF measurements. Figure 5 shows the values of the partial molar enthalpy of zinc from table 3, and the data of Kleppa, Oelsen and Zűhlke, Bohl and Hildebrandt. The figure shows a good agreement between the author's own results and those in the literature obtained even within the range of low zinc concentrations. The same holds for diagram 6 which illustrates the values of the integral heat of mixing. It can be observed that the author's present results found from eq. (15) lead to a more symmetrical course than the data of Kleppa[14] and Oelsen and Zűhlke.[15] The highest values of $\Delta H'$ from eq. (15) are obtained for $X_{Zn} = 0.55$ and from the data[15] for $X_{Zn} = 0.594$. The results of Kleppa[14] and Oelsen and Zűhlke[15] for the total range of zinc concentrations were used to calculate the α coefficient in the $\omega(T)$ function. The obtained values were of 1286 and respectively 1320.

These quantities have been obtained as the arithmetic mean from all zinc concentrations, whereas they slightly differ from those calculated from the author's own experimental data.

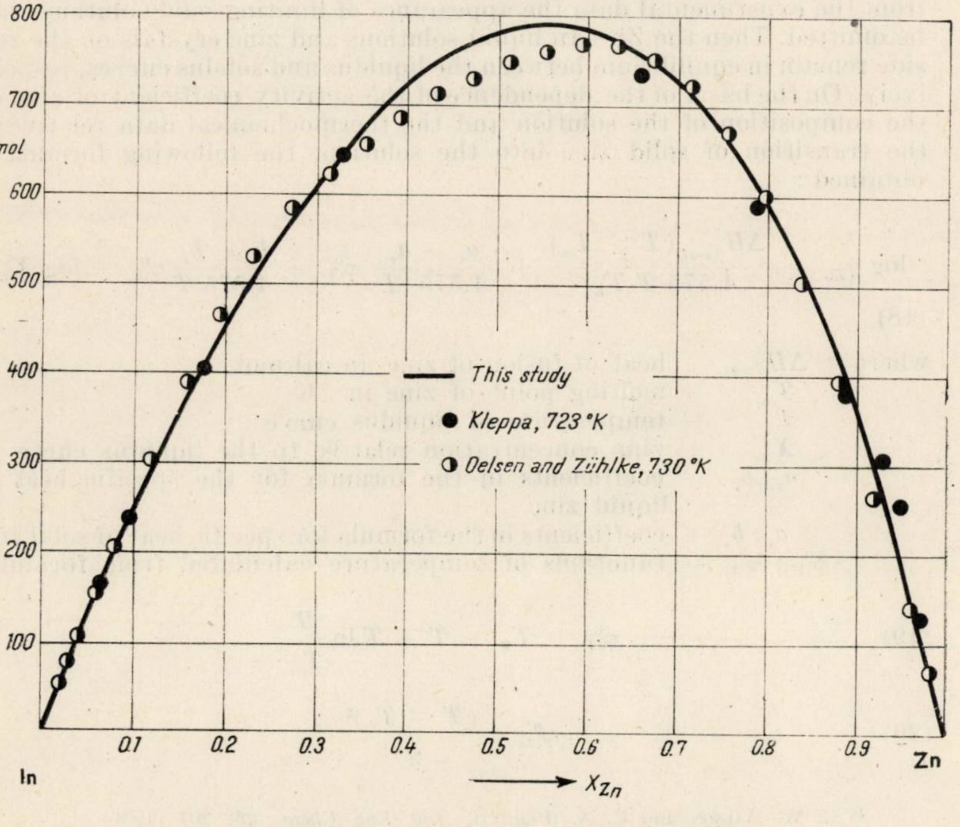


Fig. 6. — Integral heat of mixing of Zn — In liquid solutions.

4. DETERMINATION OF THE LIQUIDUS CURVE OF THE ZINC-INDIUM SYSTEM FROM EXPERIMENTAL DATA

From the thermodynamic point of view, curves of the equilibrium systems represent limiting equilibrium states between the particular phases and the pure components of these phases. Knowledge of the thermodynamic properties of the components forming liquid solutions serves to determine the curves of the equilibrium systems. The simpler ones consist in binary eutectic systems, especially when the solubility of both components in the solid state may be neglected. The Zn—In system may be mentioned here for which the liquid solutions on the zinc side are in equilibrium with zinc crystals. Wilson and Peretti, [16] Valentiner, [17] as well as Rhines and Grobe [18] were concerned with the determination of the diagram for the Zn—In system. Based on the above mentioned authors, a phase diagram presented in Hansen's[19] monograph has been drawn. From Rhines' and Grobe's paper the data of the mutual solubility of zinc and indium may be quoted. At the eutectic temperature 2.06 at. % Zn are solved, and e.g. the solubility of indium in zinc amounts to 0.17 at. % In at 143°. As it results from these values while defining the liquidus line from the experimental data the appearance of limiting solid solutions may be omitted. Then the Zn—In liquid solutions and zinc crystals on the zinc side remain in equilibrium between the liquidus and solidus curves, respectively. On the basis of the dependence of the activity coefficient of zinc on the composition of the solution and the thermochemical data relative to the transition of solid zinc into the solution, the following formula is obtained :

$$\log \gamma_{\mathrm{Zn}} = \frac{\Delta H_{T_{s\to l}} (T - T_m)}{4.575\ T\ T_m} + \frac{a_l - a_s}{4.575\ T}\ \varphi^0_{(1)} + \frac{b_l - b_s}{4.575\ T}\ \varphi^0_{(2)} - \log X_{\mathrm{Zn}} \tag{18}$$

where : $\Delta H_{Ts\to l}$ — heat of fusion of zinc in cal/mol
T_m — melting point of zinc in °K
T — temperature of liquidus curve
X_{Zn} — zinc concentration relative to the liquidus curve
a_l ; b_l — coefficients in the formula for the specific heat of liquid zinc
a_s ; b_s — coefficients in the formula for specific heat of solid zinc
$\varphi^0_{(1)}$; $\varphi^0_{(2)}$ — functions of temperature calculated from formulae

$$\varphi^0_{(1)} = T_m - T + T \ln \frac{T}{T_m} \tag{19}$$

$$\varphi^0_{(2)} = \frac{(T - T_m)^2}{2} \tag{20}$$

---

[16] C. W. Wilson and E. A. Peretti, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 204 (1936)

[17] S. Valentiner, *Z. Metallkunde*, **35**, 250 (1943),

[18] F. N. Rhines and A. H. Grobe, *Trans. TMS-AIME*, **156**, 253 (1944).

[19] M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", London 1958.

Thermochemical data for zinc are

$$T_m = 962.6°\mathrm{K}$$

$$\Delta H_{Ts\to l} = 1700 \text{ cal/g. atom}$$

$$C_{p_S} = 5.25+2.70\times10^{-3}\cdot T$$

$$C_{p_l} = 7.59 + 0.55\times10^{-3}. T$$

Substituting given values in eq. (18) we get

$$(21)\quad \log \gamma_{\mathrm{In}} = 0.5366 - \frac{371.6}{T} + \frac{0.511}{T}\,\varphi^0_{(1)} - \frac{0.470}{T}\,.10^{-3}\,\varphi^0_{(2)} - \log X_{\mathrm{In}}$$

In order to determine the liquidus on the indium side, we may avail ourselves of the equation based on the formula for the activity coefficient of indium (12) and thermochemical data of this metal

$$(22)\quad \log \gamma_{\mathrm{In}} = 0.3965 - \frac{170.5}{T} + \frac{0.313}{T}\,\varphi^0_{(1)} - \frac{0.619}{T}\,\varphi^0_{(2)}.10^{-3} - \log X_{\mathrm{In}}$$

When solving in turn eq. (11) and (21), (12) and (22) by a graphical method for an assumed temperature, the values corresponding to the liquidus both on zinc and indium sides can be found. The quantities thus obtained have been listed in table 4. The data in table 4 have been consequently plotted in the Zn—In phase diagram given in Hultgren's[22] monograph. This diagram takes into consideration besides the previously quoted papers,[16–18] also the calorimetric results of Oelsen and Zůhlke.[15] The analysis of figure 7 shows a good agreement between the

Table 4

Liquidus temperatures for zinc—indium alloys

X_{Zn}	$T°K$	X_{Zn}	$T°\mathrm{K}$	X_{In}	$T°K$
0.049	450	0.305	600	0.968	416
0.072	470	0.410	620	0.985	423
0.100	500	0.500	630		
0.142	530	0.650	640		
0.175	550	0.815	650		
0.245	580	0.890	660		
		0.935	670		

---

[20] R. Hultgren, "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys" John Wiley and Sons, New Jork 1963.

determination of the liquidus from the author's own experimental data and those of other research workers.

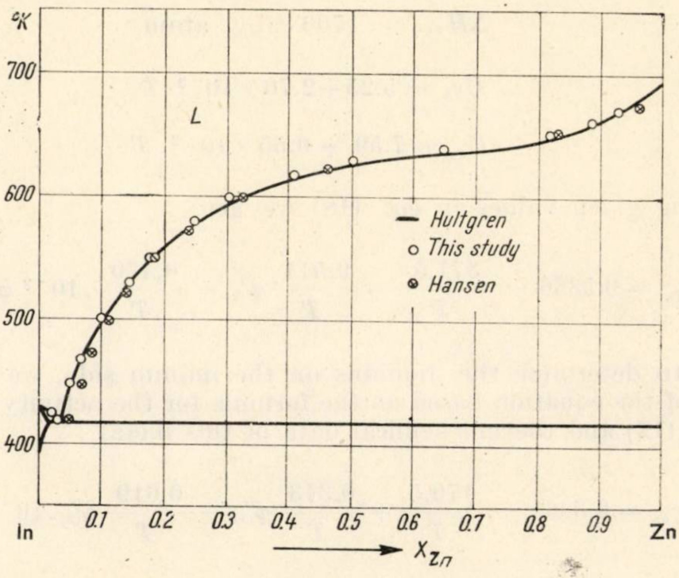


Fig. 7. — Zinc-indium phase diagram.

5. CONCLUSIONS

The author's present investigations for 13 alloys of the Zn—In liquid solutions at 714, 757 and 805°K are in good agreement with the literature data. This agreement refers both to investigations by the EMF method of concentration cells applied by Bohl and Hildebrandt,[6] Sviberly and Selis,[7] as well as to the results of partial and integral molar heats of solution.[14,15]

A good agreement with papers [6] and [7] proves that both the graphical integration and Krupkowski's formulae yield the same results. Attention should also be drawn to the fact that in investigations by the EMF method [6,7] applied so far, the temperature of 805°K was not exceeded, which proves that a decrease in the EMF beyond this temperature has been observed. This phenomenon appears to exert an influence on the partial values of thermodynamic functions of zinc as it leads to lower values of $\frac{dE}{dT}$, therefore to lower data of partial entropies and partial molar enthalpy of zinc, especially for small zinc concentrations. A better agreement with the literature data has been achieved when interpreting the author's own experimental results by Krupkowski's formulae. The greatest scatter in the values of the $\omega(T)$ function for 805°K in diagram 4 proves the side reaction.

Taking into consideration the above mentioned phenomena a greater importance should be paid to calorimetric results (the integral heat of mixing and the partial molar enthalpy) than to the values found by the EMF method where the influence of the side reaction has repercussions on the results, especially above 805°K. A decrease in indium and an increase in zinc content has been analytically examined while making measurements of some compositions above this temperature. Due to the above mentioned factors, as shown in paper [1], measurements for $X_{\mathrm{Zn}} = 0.01$ have a marked error, and therefore cannot be taken into consideration. Thus, the setting of cells, whose alloy components approach zinc as regards their electrochemical properties, causes a marked limitation of the possibility of applying the EMF method to the range of zinc concentrations and measurement temperatures.

It seems that the phenomena discussed here demand an experimental verification by the determination (e.g.) of the equilibrium constant of the side reaction mentioned above over a wider range of temperatures.

The decrease in the EMF and $\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$, as well as too low values of entropy and partial molar enthalpy should be more distinct in the Zn—Ga systems, if gallium is really closer to zinc as in the electromotive series in aqueous solutions. This series is not confirmed as regards molten salt solutions for, e.g. in paper [1] where a position of indium closer to zinc than to cadmium has been proved.

The analysis of the results of the Zn—Ga liquid solutions obtained by Genta, Fiorani and Valenti [21] does not confirm the conclusions as these authors attained higher values of partial molar enthalpies and entropies than the calorimetric results. It would be therefore useful to perform additional investigations by means of the EMF method for this system, beyond the total range of zinc concentrations.

The zinc-indium liquid solutions may be ranked among the semiregular ones in view of remarkable values of the excess entropies of zinc of these solutions. This is further corroborated by the independence of the partial molar enthalpy and partial entropies of temperature as was demonstrated by the author's results and the literature data. As the change of the partial molar heat of solution is decided by the α coefficient and that of the excess entropy β, the function $\omega(T)$ in Krupkowski's formulae has an essential significance in the thermodynamic classification of the kind of solutions considered. Besides this function a precise determination of the asymmetry coefficient m is important chiefly in the thermodynamic analysis of considerably dilute solutions for $X_{\mathrm{Zn}} < 0.1$. In solutions of this type the interaction parameters defined by Krupkowski's formulae are obtained in the form of the product of the $\omega(T)$ function and m.

The author wishes to express his thanks to Prof. Dr. W. Ptak for the discussion of several problems connected with this paper as well as to Z. Panek for his help in measurements and calculations.

---

[21] V. Genta, M. Fiorani and V. Valenti, *Gazz. chim. Ital.*, **85**, 103 (1955).

Taking into consideration the above-mentioned phenomena a greater importance should be paid to calorimetric results (the integral heat of mixing and the partial molar enthalpy) than to the values found by the EMF method where the influence of the side reaction has repercussions on the results, especially above 806 K. A decrease in indium and an increase in zinc content has been analytically examined while making measurements of some compositions above this temperature. Due to the above mentioned factors, as shown in paper 1, measurements for $X_{Zn} >$ [illegible] have a marked error, and therefore cannot be taken into consideration. Thus, the setting of cells whose alloy components approach zinc as regards their electrochemical properties, causes a [illegible] limitation to the possibility of applying the EMF method to the range of zinc concentrations and measurement temperatures.

It seems that the phenomena discussed here demand an experimental verification by the determination (e.g.) of the equilibrium constant of the side reaction mentioned above over a wider range of temperatures.

The decrease in the EMF and $\frac{dE}{dT}$ as well as the low values of entropy and partial molar enthalpy should be more distinct in the Zn–Ga systems, if gallium is really closer to zinc as in the electromotive series of aqueous solutions. This series is not confirmed as regards molten salt solutions, for, e.g. in paper [4] where a position of indium closer to zinc than to cadmium has been proved.

The analysis of the results of the Zn–Cd liquid solutions obtained by Genta, Ferrari and Valenti [5] does not confirm the conclusions as these authors obtained higher values of partial molar enthalpies and entropies than the calorimetric results. It would be therefore useful to perform additional investigations by means of the EMF method for this system, beyond the total range of zinc concentrations.

The zinc–indium liquid solutions may be ranked among the semiregular ones in view of remarkable values of the excess entropies of zinc of these solutions. This is further corroborated by the independence of the partial molar enthalpy and partial entropies of temperature as was demonstrated by the author's results and the literature data. As the change of the partial molar heat of solution is decided by the α coefficient and that of the excess entropy, by the function $\varepsilon(T)$ in Krupkowski's formulae has an essential significance in the thermodynamic classification of the kind of solutions considered. Besides this function a precise determination of the asymmetry coefficient m is important chiefly in the thermodynamic analysis of considerably dilute solutions for $X_{Zn} < 0.1$. In solutions of this type the interaction parameters defined by Krupkowski's formulae are obtained in the form of the product of the $\varepsilon(T)$ function and α

The author wishes to express his thanks to Prof. Dr. W. Ptak for the discussion of several problems connected with this paper as well as to [illegible] for his help in measurements and calculations.

[5] V. Genta, M. Ferrari and V. Valenti, Gazz. chim. ital., 80, 168 (1950).

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 343–349 (1971)

ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE L'OXALATE DE CALCIUM ET DE LA DÉCOMPOSITION DU CARBONATE DE CALCIUM EN RÉGIME NON LINÉAIRE DE CHAUFFAGE

D. FĂTU et E. SEGAL

Chaire de Théorie cinétique de la matière et de Cinétique chimique, Université de Bucarest, 13, Bd. Republicii

Reçu le 22 octobre 1970

On a élaboré un procédé pour la détermination des paramètres cinétiques à l'aide des données thermogravimétriques, en appliquant un programme non linéaire de chauffage de l'échantillon étudié. Les valeurs des paramètres résultées pour la déshydratation de l'oxalate de calcium et la décomposition du carbonate de calcium concordent de façon satisfaisante avec celles obtenues par l'utilisation des autres méthodes connues.

Grâce aux avantages qu'elles offrent, les méthodes de calcul des paramètres cinétiques à l'aide des données thermogravimétriques sont largement utilisées dans l'étude de la décomposition des substances solides.

La majorité de ces méthodes prévoit l'intégration de l'équation de la vitesse pour une vitesse constante de l'augmentation de température de l'échantillon en fonction du temps

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = C \tag{1}$$

En général, la vitesse de réaction peut être exprimée par un produit de trois fonctions [1]

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T)\,f(\alpha)\,g(\alpha, T) \tag{2}$$

où

— α représente le degré de conversion ;

— $k(T)$ – une constante de vitesse fonction seulement de la température ;

---

[1] J. H. Flynn, *Thermal Analysis*, **2**, 1111 (1969).

— $f(\alpha)$ — une fonction de conversion ;

— $g(\alpha, T)$ — une fonction de conversion et de température.

Il arrive fréquemment d'exprimer la variation de la constante de vitesse par la loi d'Arrhenius

$$k(T) = Z\,\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} \tag{3}$$

où Z est le facteur préexponentiel ;

E — l'énergie d'activation ;

le reste des grandeurs ayant les significations connues et la fonction de conversion-température étant considérée égale à l'unité

$$g(\alpha, T) = 1 \tag{4}$$

La forme analytique de la fonction de conversion $f(\alpha)$ dépend du mécanisme de la réaction de décomposition.

En tenant compte des relations (1), (3) et (4), l'équation de la vitesse (2) peut être exprimée de la façon suivante

$$C\,\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = Z\,\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha), \tag{5}$$

parce que

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\,C\,. \tag{6}$$

En intégrant l'expression (5) on obtient

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{Z}{C}\int_{T_0}^{T} \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\,\mathrm{d}T. \tag{7}$$

L'intégrale de la fonction de température ne peut être calculée exactement, et c'est pourquoi on a proposé quelques solutions approximatives. Akahira [2], Doyle[3] et Zsako [4] ont tabellé l'intégrale de température pour différentes valeurs de la variable $x = \frac{E}{RT}$, souvent rencontrée dans la cinétique des réactions de décomposition en phase solide. Pour éviter les difficultés soulevées par la résolution de l'intégrale de température, on peut utiliser des vitesses de chauffage variables, [5,6] ce qui conduit au remplacement de la constante C dans l'expression (7), par une fonction de température $h(T)$

---

[2] T. Akahira, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (*Tokyo*), **2**, 223 (1925).

[3] C. D. Doyle, *J, Appl. Polymer. Sci.*, **5**, 285 (1961).

J. Zsako, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2406 (1968).

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = Z\int_{T_0}^{T} \frac{\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}}{h(T)}\,\mathrm{d}T = Z\int_0^{T} \frac{\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}}{h(T)}\,\mathrm{d}T. \tag{8}$$

L'intégrale de la fonction de température est égale à zéro dans le domaine $0-T_0$, parce que le commencement de la réaction a lieu au moment où le système atteint la température T_0, donc l'intégration peut être effectuée dans le domaine $0-T$.

Si

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = h(T) = bT^2 \tag{9}$$

on obtiendra

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{ZR}{bE}\,[\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}]_0^T\,. \tag{10}$$

En supposant que le mécanisme de réaction correspond à une fonction de conversion de forme

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \tag{11}$$

où n représente l'ordre de réaction, on obtient

$$F(\alpha) = \left\{ \begin{array}{c} \left[\dfrac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right]_{n\neq 1} \\ \\ [-\ln(1-\alpha)]_{n=1} \end{array} \right\} = \frac{ZR}{bE}\,\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} \tag{12}$$

$F(\alpha)$ représente l'intégrale de conversion.

En logarithmant, il résulte

$$\log F(\alpha) = \left\{ \begin{array}{c} -\log\left[\dfrac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right]_{n\neq 1} \\ \\ -\log[-\ln(1-\alpha)]_{n=1} \end{array} \right\} = \frac{E}{2{,}303\,R}\cdot\frac{1}{T} - \log\frac{ZR}{bE} \tag{13}$$

---

[5] G. EHRLICH, *Adv. Catalysis*, **14**, 255 (1963).

[6] J. H. FLYNN et L. A. WALL, *J. Res. Nat. Bur. Stand*, **70 A**, 487 (1966).

En représentant graphiquement le logarithme de l'intégrale de conversion en fonction des valeurs réciproques de la température absolue, on obtiendra une droite, si la valeur supposée de l'ordre de réaction coïncide avec la valeur réelle. On considère généralement pour l'ordre de réaction des valeurs égales à 0 1/2,2/3 et 1, parce que ces valeurs peuvent être justifiées théoriquement.[7] Grâce à la pente (tg θ) et à l'ordonnée en origine (Y_0) de la droite résultée, on peut calculer l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel, en utilisant les relations

$$E = 2{,}303.R.\,\mathrm{tg}\,\theta \tag{14}$$

$$Z = \frac{bE}{R}\ \mathrm{antilog}\ Y_0 \tag{15}$$

En intégrant l'équation (9), on obtient la loi de variation de la température en fonction du temps

$$\frac{1}{T} = a - bt \tag{16}$$

Ce programme hyperbolique de chauffage pourra être assez facilement réalisé et vérifié, si les valeurs réciproques de la température absolue varient de façon linéaire avec le temps. La représentation graphique $\left(\frac{1}{T}, t\right)$ permet de calculer les constantes a et b.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les thermogrammes ont été tracées à l'aide d'un dérivatographe type Paulik, Paulik et Erdey.[8] Les poudres d'oxalate de calcium et de carbonate de calcium de fabrication « Reactivul » ont été triées de façon à garder seulement les grains de diamètres compris entre 0,09 et 0,1 mm. La décomposition des échantillons a été effectuée dans l'air.

Etant donné la modification de température de l'échantillon à cause de l'effet thermique de la réaction, on a vérifié le programme hyperbolique de chauffage pour chaque expérience en traçant le diagramme $(1/T,\ t)$.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les données expérimentales obtenues pour la déshydratation de l'oxalate de calcium et la décomposition du carbonate de calcium vérifient, pour le cas d'un programme hyperbolique de chauffage, l'équation (13) (figure 1), pour $n = 1$ et $n = 1/2$, ce qui permet de calculer les paramètres cinétiques.

---

[7] P. W. M. Jacobs et F. C. Tompkins, in "Chemistry of the Solid State", editor W. F. Garner, Academic Press, New York, 1955, p. 184, 212.

[8] F. Paulik, J. Paulik et L. Erdey, *Z. Analyt. Chem.*, **160**, 241 (1958).

Dans ce qui suit, on indique les valeurs des paramètres cinétiques n, E, Z, ainsi que la masse de l'échantillon — m, la température Tr correspondant au maximum de la courbe T.G.D, la valeur de la constante b et le domaine de variation du degré de conversion pour lequel on a vérifié l'équation (13).

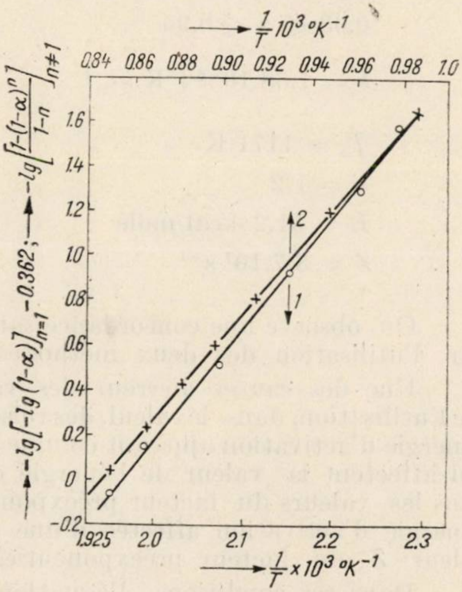


Fig. 1. — La vérification de l'équation (13) pour les réactions.

1, $Ca(COO)_2H_2O(s) \dashrightarrow Ca(COO)_2(s) + H_2O(g)$;
2, $Ca\,CO_3(s) \dashrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$.

Pour comparaison, on a aussi présenté les résultats obtenus en utilisant l'analyse thermique différentielle [9]

$$\text{I} \quad Ca(COO)_2.H_2O(s) \dashrightarrow Ca(COO)_2(s) + H_2O(g)$$

Méthode de chauffage hyperbolique	*Méthode ATD*
$m_p = 0{,}2261$ g	$m_p = 0{,}3000$ g
$0{,}05 \leqslant \alpha \leqslant 0{,}94$	$0{,}06 \leqslant \alpha \leqslant 0{,}72$
$b = 7{,}5.10^7\ [^\circ K.s]^{-1}$	$\dfrac{\Delta T}{\Delta t} = 5{,}3^\circ C/mn$
$T_r = 518^\circ K$	$T_r = 514^\circ K$
$n = 1$	$n = 1$
$E = 23{,}5$ kcal/mole	$E = 21{,}8$ kcal/mole
$Z = 8{,}0.10^6\, s^{-1}$	$Z = 6{,}23.10^6.s^{-1}$

---

[9] D. FĂTU, *Journal of Thermal Analysis*, **1**, 285 (1969).

II. $CaCO_3(s) \dashrightarrow CaO(s) + CO_2\,(g)$

Méthode de l'échauffement hyperbolique	*Méthode ATD*
$m_p = 0{,}2098$ g	$m_p = 0{,}2204$ g
$0{,}03 \leqslant \alpha \leqslant 0{,}95$	$0{,}04 \leqslant \alpha \leqslant 0{,}81$
$b = 1{,}58.10^{-6}\,[°K.s]^{-1}$	$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 5{,}3°C/mn$
$T_r = 1171°K$	$T_r = 1143°K$
$n = 1/2$	$n = 1/2$
$E = 51{,}2$ kcal/mole	$E = 45$ kcal/mole
$Z = 8{,}7.10^7\,s^{-1}$	$Z = 6{,}4.10^5\,s^{-1}$

On observe une concordance satisfaisante entre les résultats obtenus par l'utilisation des deux méthodes.

Une des causes d'erreur des valeurs du facteur préexponentiel a été l'utilisation, dans le calcul, des relations dérivées de l'équation (5), où l'énergie d'activation apparaît comme exposant. C'est pourquoi les erreurs qui affectent la valeur de l'énergie d'activation apparaissent amplifiées dans les valeurs du facteur préexponentiel. Comme exemple, considérons l'énergie d'activation affectée d'une erreur ΔE, ce qui conduit à une valeur Z' du facteur préexponentiel.

Dans ces conditions, l'équation (5) devient

$$C\frac{d\alpha}{dT} = Z'\,e^{-\frac{E+\Delta E}{RT}} f(\alpha) \tag{5'}$$

En comparant les relations (5) et (5′) dans l'hypothèse que la vitesse de réaction, la température et le degré de conversion ne sont pas affectés d'erreurs et restent identiques, on obtient

$$Z'\,e^{-\frac{E+\Delta E}{RT}} = Z\,e^{-\frac{E}{RT}} \tag{17}$$

ou bien

$$\frac{Z'}{Z} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}. \tag{18}$$

De la relation (18) on déduit qu'une erreur de l'énergie d'activation $\Delta E = 2{,}3$ kcal/mole produit pour $T = 500°K$ une variation du facteur préexponentiel égale à un ordre de grandeur, même si les grandeurs $C, \frac{d\alpha}{dT}$, T et α sont déterminées avec précision.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 351—356 (1971)

LES ÉQUILIBRES THERMIQUES DES PHASES DANS LE SYSTÈME $MgO-TiO_2-V_2O_5$*

S. SOLACOLU, R. DINESCU et MARIA ZAHARESCU
Institut de Chimie Physique, Bucarest, 23, str. Dumbrava Roşie

Reçu le 12 octobre 1970

On a établi le diagramme d'équilibre thermique des phases du système $MgO-TiO_2-V_2O_5$ et on a délimité les domaines de cristallisation primaire des composés unaires et binaires. On a aussi établi que dans ce système il n'existe pas de composé ternaire.

1. INTRODUCTION

Les masses des systèmes binaires $MgO-TiO_2$ et $MgO-V_2O_5$ sont caractérisées par des propriétés électriques et minéralisatrices qui présentent un grand intérêt tant du point de vue scientifique que du point de vue de l'application. On a considéré donc qu'il est utile d'étudier le système ternaire contenant les oxydes mentionnés.

Les équilibres thermiques des phases du système $MgO-TiO_2$ ont été établis par Coughanour et de Prosse.[1] Ces auteurs ont signalé l'existence dans le système de trois composés : $MgO.2TiO_2$, $MgO.TiO_2$ et $2MgO.TiO_2$, qui fondent d'une manière congruente à 1652°, 1630° et respectivement à 1732°. Par des travaux ultérieurs, Massaza et Sirchia[2] ont établi la présence des mêmes composés, à la différence que seulement le $MgO.2TiO_2$ présente une fusion congruente à 1690°, tandis que les $MgO.TiO_2$ et $2MgO.TiO_2$ fondent d'une manière incongruente à 1680° et respectivement à 1740°.

Récemment, Woermann et ses collaborateurs[3] ont confirmé ces derniers résultats en ce qui concerne le caractère de la fusion des composés mentionnés, obtenant toutefois pour les températures de fusion des valeurs qui présentent une différence de 16 à 50° par rapport aux températures établies par Massaza et Sirchia.

Le mécanisme d'obtention de ces composés à partir des oxydes appropriés, par réaction en phase solide, a été démontré expérimentalement, en utilisant la microsonde électronique par Jamaguchi et Tokuda [4] et a été calculé thermodynamiquement par Glushkova et Isupova. [5]

---

* Ouvrage présenté à la IIe Conférence Républicaine de Chimie Physique Générale et Appliquée, Bucarest, 1—4 septembre 1970.

[1] L. W. Coughanour et V. A. de Prosse, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **51**, 87 (1953).

[2] F. Massaza et E. Sirchia, *Chimica e Industria*, **40**, 378 (1958).

[3] E. Woermann, B. Brezny et A. Muan, *Amer. J. Sci.*, **276** A, 463 (1969).

L'étude des équilibres thermiques des phases dans le système binaire $MgO-V_2O_5$ a suscité un intérêt exceptionnel, déterminant l'apparition presque simultanée d'un grand nombre d'ouvrages.

C'est ainsi que Kohlmuller et Perraud [6] ont établi le diagramme d'équilibre thermique du système, à partir de V_2O_5 et MgO. On constate de manière certaine la formation de deux composés incongruents : $MgO.V_2O_5$ et $2MgO.V_2O_5$, les températures d'incongruence étant 760° et respectivement 950°. L'absence d'une transformation thermique nette qui indiquerait la cristallisation du composé $3MgO.V_2O_5$ ne permet pas d'affirmer avec certitude l'existence de ce dernier. Indépendamment, Pollard [7] a étudié la région *liquidus-solidus* du système $MgO-V_2O_5$. Il affirme que le système contient deux composés à fusion congruente : $2MgO.V_2O_5$ (1128°) et $3MgO.V_2O_5$ (1210°) ; le troisième composé, $MgO.V_2O_5$, présente une fusion incongruente à 762°. Le système possède trois eutectiques à 15% mole V_2O_5 (1192°), à 30% mole V_2O_5 (1122°) et à 75 % mole V_2O_5 (658°).

Matveevicheva et ses collaborateurs [8] ont réussi à préparer, par réaction en solution et calcination ultérieure à 800°, trois vanadates de Mg : $MgO.V_2O_5$, $2MgO.V_2O_5$ et $3MgO.V_2O_5$, caractérisés du point de vue de l'analyse radiocristallographique et de l'analyse spectrale dans l'infrarouge.

Le plus complet ouvrage concernant l'étude des équilibres thermiques des phases dans le système $MgO-V_2O_5$ appartient à Wollast et Tazairt [9] qui établissent la formation, dans le système des trois composés mentionnés plus haut : $MgO.V_2O_5$, $2MgO.V_2O_5$ et $3MgO.V_2O_5$, caractérisés en leur totalité par fusion incongruente à 756°, 1093° et respectivement à 1159°.

Dans le système $TiO_2-V_2O_5$ Belyaev et Nestorova[10] remarquent une solubilité infime des composés, confirmée dans une étude ultérieure par Solacolu et ses collaborateurs [11].

Les équilibres thermiques dans le système ternaire $MgO-TiO_2-V_2O_5$ n'ont pas été étudiés jusqu'à présent et ils constituent l'objet de cet ouvrage.

2. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Les réactifs utilisés étaient d'une pureté élevée : TiO_2 (anatase) — 99,80%, V_2O_5— 99,60% et MgO—99,60%.

Les mélanges étudiés ont été obtenus à partir d'oxydes pulvérulents, ayant un degré de finesse de 60 μ, homogénéisés en suspension aqueuse par agitation mécanique, pendant 1 heure, dans une pulvérisette Fritsch.

---

[4] G. Jamaguchi et T. Tokuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 843 (1967).

[5] V. B. Glushkova et E. N. Isupova, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorgan. Materiali*, **1**, 1143 (1965).

[6] R. Kohlmuller et. J. Perraud, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 642.

[7] A. J. Pollard, *Sci. Tech. Aerospace Rept.*, **3**, 1095 (1965) ; *Chem. Abstr.*, **64**, 1405e.

[8] V. A. Matveevicheva, Z. I. Ejkova, B. E. Zaitsev et A. G. Lyubarski, *Zhur. fiz. Khim.*, **43**, 263 (1969).

[9] R. Wollast et A. Tazairt, *Silicat. Ind.*, **34**, 27 (1969).

[10] I. N. Belyaev et A. K. Nestorova, *Zhur. obshchei Khim.*, 22, 402 (1952).

[11] S. Solacolu, R. Dinescu et Maria Zaharescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 401 (1970).

2.1. DÉTERMINATION DES TEMPÉRATURES LIQUIDA

La détermination orientative des températures *liquida* a été effectuée à l'aide du microscope Zeiss à haute température MHO-2, à four horizontal. L'étalonnage du thermocouple a été réalisé en utilisant des substances ayant une pureté *pro analisi* : le mélange eutectique $KCl+Na_2SO_4$ (517°), KCl (774°), NaCl (801°), Na_2SO_4 (884°) et K_2SO_4 (1069°).

Les échantillons introduits dans le four du microscope ont été sous forme de fils coniques, ayant à la base le diamètre de 1 mm ; ils ont été obtenus d'une masse agglomérée à l'aide du baume de Canada, et ont été suspendus verticalement dans des anneaux en platine. La vitesse de chauffage a été de 10—12° par minute jusqu'à l'approche de l'intervalle de fusion et de 3° par minute dans ce domaine. On a considéré comme température *liquidus* la température à laquelle le fil a pris la forme d'une goutte sphérique.

L'erreur caractéristique de l'appareil pour la mesure des températures a été établie par des étalonnages appropriés comme étant de $\pm$ 5°.

2.2. ANALYSE DES PHASES

L'analyse des phases a été réalisée par la méthode statique, dans un four à résistance en Kanthal, en utilisant pour l'identification des phases la méthode d'analyse par diffraction des rayons X, la microscopie optique, l'analyse thermique différentielle et la microsonde électronique.

Les déterminations par analyse aux rayons X ont été effectuées en utilisant la méthode Debye-Scherrer et la radiation $Cu_{K\alpha}$.

Les déterminations microscopiques ont été effectuées sur des lamelles minces, en lumière polarisée, en utilisant des échantillons soumis à des traitements thermiques à différentes températures.

L'analyse thermique différentielle a été effectuée avec le dérivatographe Paulik-Erdely, à une vitesse de chauffage de 10° par minute.

L'analyse des phases avec la microsonde électronique a été effectuée avec l'appareil Jeol JXA 3A, sous une tension d'accélération des électrons de 15 kV.

3. **RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX**

3.1. COMPOSÉS DÉFINIS DU SYSTÈME

L'analyse des phases a conduit à l'identification comme phases cristallines en équilibre thermique le TiO_2 (rutile), V_2O_5, MgO, $MgO.V_2O_5$, $2MgO.V_2O_5$, $3MgO.V_2O_5$, $2MgO.TiO_2$, $MgO.TiO_2$ et $MgO.2TiO_2$.

3.1.1. *Le système* $MgO-TiO_2$

Les trois titanates de magnésium, $2MgO.TiO_2$, $MgO.TiO_2$ et $MgO.2TiO_2$, formés dans le système, ont été synthétisés par des réactions en phase solide, à 1450° et ils présentent des raies de diffraction et un aspect microscopique identiques à ceux signalés par d'autres auteurs[12].

[12] * * * Inorganic Index to the Powder Diffraction File, ASTM, Philadelphie, 1967, 3—0858, 6—0494, 9—16.

3.1.2. *Le système $MgO-V_2O_5$*

Dans le cadre du système $MgO-V_2O_5$ on a confirmé l'existence et le caractère incongruent des trois composés signalés dans les ouvrages mentionnés. [6-9]

Pour les $MgO.V_2O_5$, $2MgO.V_2O_5$ et $3MgO.V_2O_5$, obtenus par réaction en phase solide à 685°, 880° et respectivement 1000°, pendant 4 heures, suivie d'une trempe, les diagrammes des rayons X ont été identiques aux diagrammes présentés par Wollast et Tazairt. [9]

L'aspect microscopique de ces composés est présenté dans la figure 1. Le métavanadate de Mg (fig. 1*a*) apparaît sous forme de cristaux prismatiques, légèrement allongés, bien développés ($\sim 20\ \mu$) d'une couleur jaune-orange. Le pyrovanadate de Mg (fig. 1*b*) se présente sous forme de petits cristaux prismatiques ($1-2\ \mu$) d'une couleur jaune pâle. L'orthovanadate de Mg (fig. 1*c*) présente des cristaux granulaires, à contour corrodé, bien développé ($\sim 10\ \mu$), d'une couleur blanche jaunâtre.

L'incongruence des trois composés mentionnés a été mise en évidence par des déterminations au microscope à haute température. On a observé que la fusion des composés n'a pas lieu à une température donnée, mais qu'une décomposition a lieu avec apparition de la phase liquide aux températures péritectiques appropriées, suivie d'une fusion graduelle jusqu'à ce que la température *liquidus* soit atteinte.

De cette manière, on a établi les températures de fusion incongruente à 760°, 1100° et 1160°, ce qui confirme les données de Wollast et Tazairt. [9]

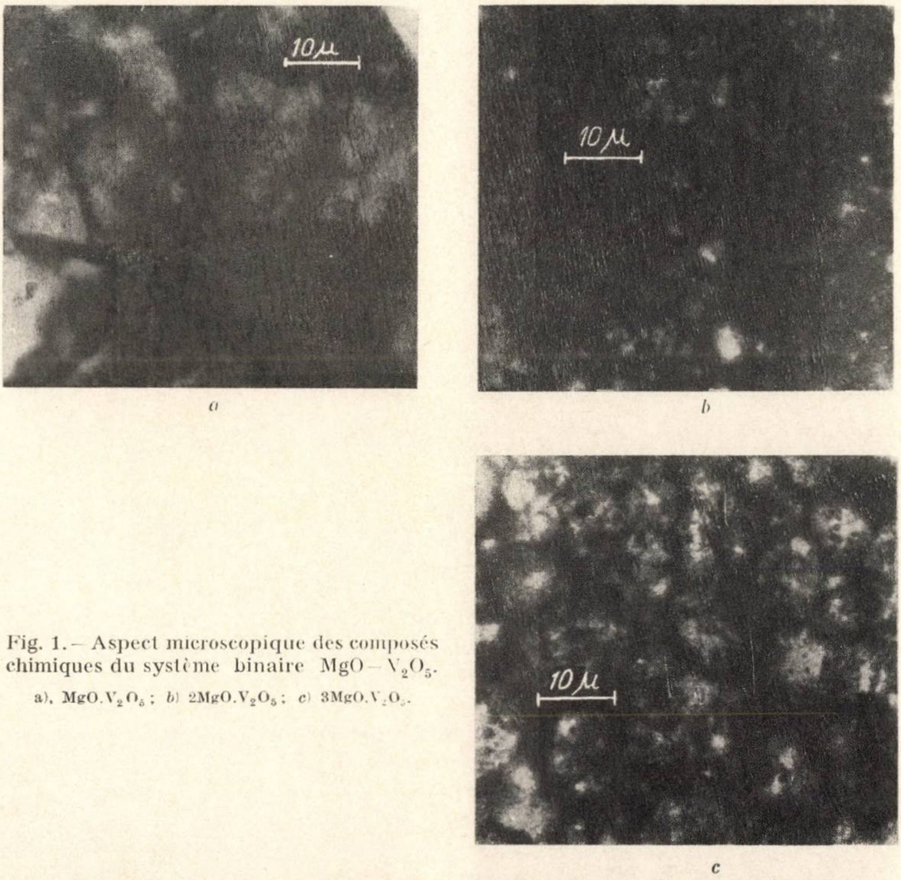
Pour le $2MgO.V_2O_5$ on a confirmé l'existence de trois états polymorphiques : β—stable jusqu'à 738°, α—stable de 738° à 917° et α'—stable au-dessus de 917°.[9] Les transformations polymorphiques ont été mises en évidence, à l'aide de l'analyse thermique différentielle, par l'apparition de deux effets endothermiques à 740° et respectivement 917°. Les diagrammes de rayons X des échantillons soumis au traitement thermique à ces températures et à la trempe ensuite, ainsi que les diagrammes de rayons X des échantillons refroidis lentement sont identiques à ceux obtenus dans l'ouvrage. [9]

3.1.3. *Le système $TiO_2-V_2O_5$*

Dans le système $TiO_2-V_2O_5$ on a vérifié la solubilité réciproque infime des deux composés, ainsi que l'absence d'un composé binaire[10,11] Tant pour les masses binaires, que pour les masses ternaires on a mis aussi en évidence le rôle de minéralisateur du V_2O_5 sur la transformation polymorphique anatase → rutile, qui, en présence de cet oxyde, a lieu à une température beaucoup plus basse (autour de 600°). Ainsi, quoique le TiO_2 utilisé ait été dans tous les cas l'anatase, par le chauffage de ce dernier en présence de V_2O_5, la forme sous laquelle on a retrouvé le TiO_2 dans les masses après la réaction a été le rutile.

3.1.4. *Le système $MgO-TiO_2-V_2O_5$*

Dans le système ternaire $MgO-TiO_2-V_2O_5$ on n'a pas mis en évidence, en utilisant les méthodes d'analyse des phases classiques, la formation d'un composé chimique ternaire.



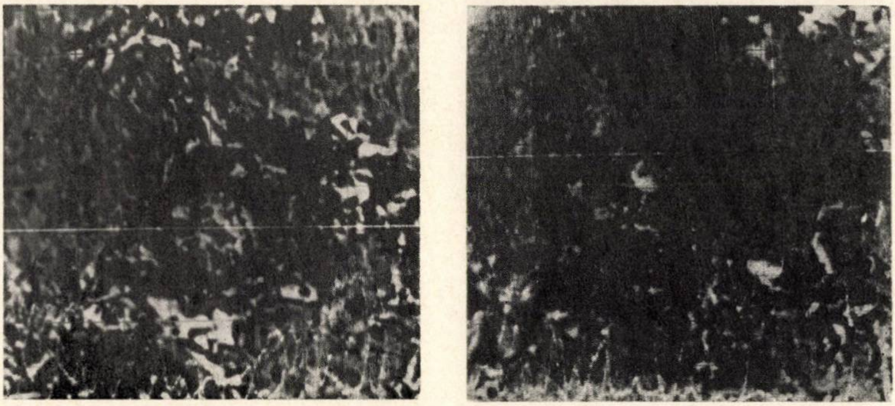
a

b

c

Fig. 1. — Aspect microscopique des composés chimiques du système binaire MgO — V_2O_5.

a), $MgO.V_2O_5$; b) $2MgO.V_2O_5$; c) $3MgO.V_2O_5$.



a

b

Fig. 2. — Image électronique et enregistrement de la variation des teneurs en TiO_2 (haut), V_2O_5 (bas) et MgO dans deux échantillons ternaires du système MgO — TiO_2 — V_2O_5 (× 2700).

1) V_2O_5 = 35,00%, TiO_2 = 33,50%, MgO = 41,50% ; 2) V_2O_5 = 39,00%, TiO_2 = 35,00% MgO = 26,00%

Pour élucider cet aspect, on a employé la microsonde électronique. Par la méthode semi-quantitative du balayage linéaire du fascicule d'électrons, on a enregistré la variation de la concentration des trois composants d'après une direction (figure 2). De cette façon, on a constaté que la variation de la concentration de TiO_2 est opposée à la variation de la concentration de V_2O_5, ce qui prouve que, entre les deux oxydes, aucune liaison chimique n'a été réalisée, par l'intermédiaire du MgO, donc la formation d'un composé ternaire est exclue.

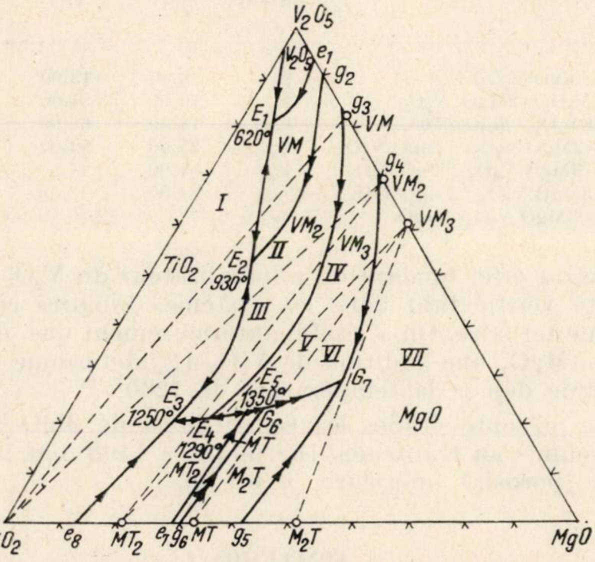


Fig. 3. — Diagramme d'équilibre thermique des phases du système $MgO-TiO_2-V_2O_5$
Note : $M=MgO$, $T = TiO_2$, $V = V_2O_5$.

3.2. ÉQUILIBRES THERMIQUES DES PHASES DU SYSTÈME $MgO-TIO_2-V_2O_5$

Les températures de fusion établies pour les mélanges ternaires, ainsi que l'analyse des phases ont permis aux auteurs de tracer les courbes limite qui font la démarcation des domaines de cristallisation primaire des phases et des points invariants. Le diagramme d'équilibre thermique des phases du système $MgO-TiO_2-V_2O_5$ est présenté dans la figure 3.

Le système est divisé en sept sous-systèmes, présentés dans le tableau 1.

On constate que les domaines de cristallisation primaire des composés binaires, ainsi que les eutectiques et les péritectiques ternaires sont groupés dans la zone médiane du système ternaire.

La zone basique est occupée entièrement par le domaine de cristallisation primaire de MgO, tandis que la zone acide est occupée presque entièrement par le domaine de cristallisation primaire de TiO_2.

Tableau 1

Les sous-systèmes composant le système ternaire $MgO-TiO_2-V_2O_5$

Sous-système	Point invariant	Composition %			Temp. de fusion °C
		MgO	TiO_2	V_2O_5	
I. $TiO_2-V_2O_5-MgO.V_2O_5$	E_1	6,00	13,00	81,00	620
II. $TiO_2-MgO.V_2O_5-2MgO.V_2O_5$	E_2	16,00	31,00	53,00	930
III. $TiO_2-2MgO.V_2O_5-MgO.2TiO_2$	E_3	19,50	60,00	20,50	1250
IV. $MgO.2TiO_2-2MgO.V_2O_5-3MgO.V_2O_5$	E_4	25,00	54,00	21,00	1290
V. $MgO.2TiO_2-3MgO.V_2O_5-MgO.TiO_2$	E_5	31,00	47,50	21,50	1350
VI. $MgO.TiO_2-3MgO.V_2O_5-2MgO.TiO_2$	G_6	34,00	43,00	23,00	>1400
VII. $2MgO.TiO_2-3MgO.V_2O_5-MgO$	G_7	44,50	26,50	29,00	>1400

Le puissant effet fondant et minéralisateur du V_2O_5 sur les masses étudiées a été vérifié tant dans les systèmes binaires composants que dans le système ternaire. On a établi antérieurement que, dans le système binaire V_2O_5-MgO, une addition de V_2O_5 1 % détermine l'apparition de la phase liquide déjà à la température de 1200°.[13]

Dans la présente étude, les échantillons de MgO additionnés de V_2O_5 1 % et soumis au traitement thermique à 1400° ont indiqué un frittage complet (porosité inférieure à 0,1 %).

4. CONCLUSION

1. On a établi le diagramme d'équilibre thermique des phases du système $MgO-TiO_2-V_2O_5$; on a délimité les domaines de cristallisation primaire des composés unaires et binaires : V_2O_5, MgO, TiO_2 (rutile), $MgO.V_2O_5$, $2MgO.V_2O_5$, $3MgO.V_2O_5$, $2MgO.TiO_2$, $MgO.TiO_2$ et $MgO.2TiO_2$.

2. On a établi que dans ce système il n'existe pas de composé ternaire.

3. On a mis en évidence le rôle que joue comme fondant V_2O_5 dans les mélanges du système étudié.

4. On a mis en évidence le rôle minéralisateur de V_2O_5 sur la transformation anatase → rutile.

Les auteurs expriment leur gratitude à M. R. Nistor, physicien à l'Institut de Recherches Métallurgiques Bucarest pour sa collaboration aux déterminations effectuées avec la microsonde électronique.

---

[13] G. C. Nicholson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48**, 525 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 357–371 (1971)

LES ÉQUILIBRES DE PHASE DU SYSTÈME $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$

ÉQUILIBRES DE PHASE DANS LA ZONE ACIDE DU SOUS-SYSTÈME $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2-CaO.Al_2O_3.2SiO_2-3Al_2O_3.2SiO_2-SiO_2$*

R. DINESCU et M. CERCHEZ

Centre de Chimie Physique, Bucarest, 23, str. Dumbrava Roşie

Reçu le 2 novembre 1970

Le système quaternaire $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ a été délimité analytiquement en déduisant les suivants sous-systèmes avec la silice : I. $NAS_6-CAS_2-A_3S_2-S$, II. NAS_6-CAS_2-CS-S, III $NAS_6-NC_3S_6-CS-S$, IV. $NC_3S_6-NS_2-NAS_6-S$.
La surface quaternaire divariante qui sépare le volume de cristallisation primaire de la mullite de celui de la silice est déterminée en considérant les solutions solides complètes des feldspaths plagioclases. On établit des relations quantitatives pour la détermination de la composition de phase entre 1100–1600° des masses silico-alumineuses, ayant une teneur variable en mullite, silice et en phase vitreuse. On propose ensuite un système modulaire pour la corrélation des conditions de paragenèse avec les propriétés des masses silico-alumineuses.

INTRODUCTION

Les relations d'équilibre de phase dans la zone acide du système quaternaire $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ intéressent les réfractaires silico-alumineux, ainsi que d'autres masses céramiques situées dans les limites de la composition oxydique correspondante.

Les équilibres de phase de ce système ont été étudiés de façon fragmentaire par différents auteurs. [1-12]

---

* Communication présentée à la 2e Conférence Républicaine de Chimie Physique Générale et Appliquée, septembre 1970, Bucarest.

[1] K. T. Greene et R. H. Bogue, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **36**, 188 (1946).

[2] W. R. Foster, *J. Geol.*, **50**, 160 (1942).

[3] W. K. Gummer, *J. Geol.*, **51**, 508 (1943).

[4] J. Spivak, *J. Geol*, **52**, 26 (1944).

[5] O. F. Tuttle et N. L. Bowen, *J. Geol*, **58**, 582 (1950).

[6] J. R. Goldsmith, *J. Geol.*, **55**, 389 (1947).

[7] W. Eitel, «Silicate Science», III, Ed. Academic Press, New York, Londres, 1965–1966, p. 113–157.

[8] N. L. Bowen, *Amer. J. Sci.*, 4-th Serie, **33**, 551 (1912) dans 7.

[9] R. G. Smalley, *J. Geol.*, **55**. 31 (1947).

[10] R. W. Nurse et H. G. Midgley, *J. Iron Steel Inst.* (*London*), **174**, 128 (1953).

[11] H. S. Yoder, jr., *J. Geol.*, **60**, 591 (1952).

[12] Ch. Juan, *J. Geol.*, **58**, 1 (1950).

L'examen de ces travaux a conduit à la conclusion que, dans le système quaternaire N—C—A—S**, il existe avec la silice les sous-systèmes indiqués dans la figure 1.

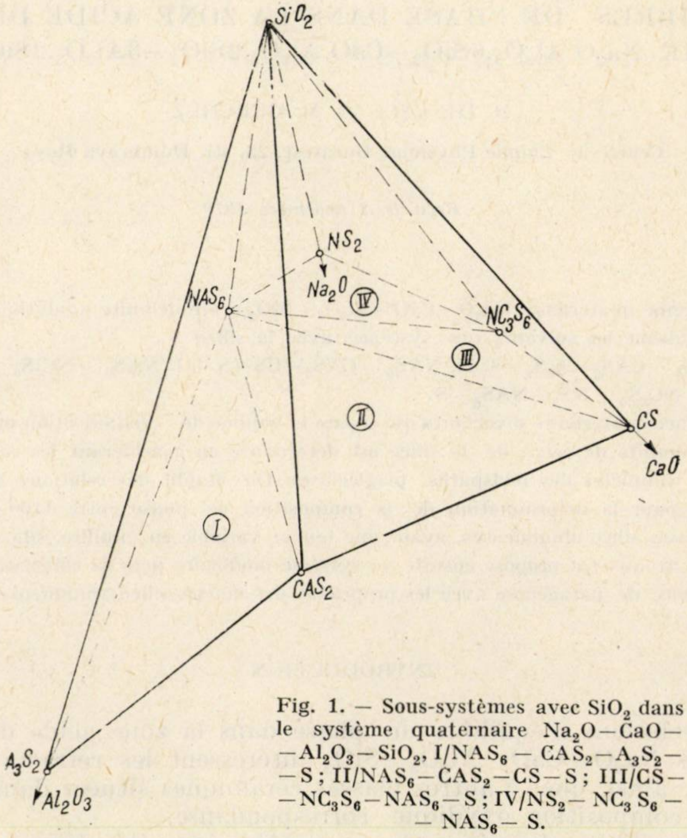


Fig. 1. — Sous-systèmes avec SiO_2 dans le système quaternaire $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, I/$NAS_6-CAS_2-A_3S_2-S$; II/NAS_6-CAS_2-CS-S ; III/$CS-NC_3S_6-NAS_6-S$; IV/$NS_2-NC_3S_6-NAS_6-S$.

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux sur l'équilibre thermique du sous-système $NAS_6-CAS_2-A_3S_2-S$, qui englobe de nombreuses masses silico-alumineuses.

Le présent travail a pour but l'étude des équilibres de phases, de la zone acide du sous—système $NAS_6-CAS_2-A_3S_2-S$ qui comprend les masses céramiques à contenu de mullite et de silice.

** $N-Na_2O$; $C-CaO$; $A-Al_2O_3$; $S-SiO_2$.

On a effectué à cet effet l'étude théorique des équilibres thermiques qui ont été ensuite vérifiés expérimentalement. Les verres cristallisés ont été obtenus au moyen d'une variante simplifiée de la méthode statique [13]. La volatilisation des alcalis a été contrôlée par analyse chimique et la cristallisation des constituants, ainsi que leur dosage quantitatif ont été vérifiés par diffraction des rayons X.

LES ÉQUILIBRES DE PHASE DANS LE SOUS-SYSTÈME $NAS_6-CAS_2-A_3S_2-S$

Les sous-systèmes binaires et ternaires appartenant au sous-système quaternaire $NAS_6-CAS_2-A_3S_2-S$ sont caractérisés par les équations, les points et les courbes caractéristiques indiqués dans le tableau 1.

Le sous-système présente deux composants NAS_6 et CAS_2 qui forment une solution solide continue et par suite ne présente pas de point invariant quaternaire, ainsi qu'il est montré schématiquement dans la figure 2, pour le système quaternaire ABCD, et dans la figure 3 pour le sous-système $NAS-CAS_2-A_3S_2-S$.

Les plus basses températures de formation d'une masse fondue par chauffage appartenant à ce sous-système sont celles qui correspondent à la courbe univariante E_2-E_4, caractérisant l'équilibre

$$SiO_2+3Al_2O_3.2SiO_2+Pl^{***} \rightleftarrows \text{liq. } E_2E_4 \qquad (1)$$

Par élévation de la température, la phase solide qui se trouve en plus petite quantité se dissout complètement dans la phase liquide, la composition du liquide se déplaçant sur la surface quaternaire divariante qui correspond aux deux phases solides restantes.

Dans les masses réfractaires silico-alumineuses, ainsi que dans d'autres types de masses céramiques qui sont étudiées dans le présent travail, contenant de petites quantités d'alcalis, la phase qui se trouve en petite quantité est celle des feldspaths, de façon qu'à la température mentionnée c'est cette phase qui se dissout la première ; la composition du liquide se déplace ensuite sur la surface quaternaire divariante $e_3-E_2-E_4$, pour laquelle il existe la relation

$$SiO_2+3Al_2O_3.2SiO_2 \rightleftarrows \text{liq. } e_3E_2E_4 \qquad (2)$$

---

[13] T. P. Seward III. D. R. Uhlmann et D. D. Turnbull *J. Amer. Ceram. Soc* **51**, 278 (1968).

*** Pl- une solution solide de plagioclases.

Tableau 1

Points et courbes caracteristiques dans le sous-système $NAS_6 - CAS_2 - A_3S_2 - S$

Symbole	Sous-systèmes Equations de définition	Points et courbes caractéristiques	Composition oxydique %				Température	Bibliographie
			Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2		
CI	$NAS_6-CAS_2-A_3S_2-S$	E_2-E_4	courbe univariante					
TI	$NAS_6-CAS_2-A_3S_2$ $T_1 = -S-0{,}43A+1{,}55N+$ $+58{,}95 = 0$	g_2-g_5	courbe univariante					
BI	$NAS_6-A_3S_2$ $B_1 = S+0{,}77\ A-83{,}6 = 0$		pseudosystème binaire				1675°	14, 15, 16
BII	NAS_6-CAS_2 $B_2 = S+1{,}49A-97{,}8 = 0$	—	solution solide					16, 17
BIII	$CAS_2-A_3S_2$ $B_3 = S+0{,}43A-59{,}\ 0=0$		pseudosystème binaire				1830°	15, 16, 18, 19, 20
TII	$NAS_6-A_3S_2-S$ $T_2 = S+A+N-100{,}\ 0 =0$	E_2	7,9	—	13,5	78,6	1050°	14, 15, 16
BIV	A_3S_2-S $B_4 = S+A-100 = 0$	e_3	—	—	5,5	94,5	1590°	21, 22, 23
BV	NAS_6-S $B_5 = -S-1{,}61A+100{,}\ 0=0$	e_6	7,6	—	13,9	78,6	1062°	14, 15, 16
TIII	$CAS_2-A_3S_2-S$ $T_3 = N = 0$	E_4	—	10,5	19,5	70,0	1345°	15, 16, 18, 19, 20
BVI	CAS_2-S $B_6 =-S-1{,}55A+100{,}\ 0=0$	e_7	—	10,4	20,1	69,5	1386°	15, 16, 18, 19, 20
TIV	NAS_6-CAS_2-S $T_4 = -S-1{,}\ 55A-0{,}09N-$ $-100 = 0$	$e_6 - e_7$	courbe univariante					20

---

[14] J. P. Schairer et N. L. Bowen, *Amer. J. Sci.*, **245**, 196 (1947); **253**, 681 (1955); **254**, 129 (1956); **256**, 581 (1958).

[15] F. M. Levin, C. R. Robbins et H. Mc. Murdie, « Phase Diagrams for Ceramists », Ed. The American Ceramic Society, Inc., Columbus-Ohio, 1964, p. 181.

[16] E. F. Osborne et A. Muan, « Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems », Ed. The American Ceramic Society, 1960, dans 15.

[17] N. L. Bowen, *Amer. J. Sci.*, **36**. 164 (1915).

[18] G. A. Rankin et F. E. Wright, *Amer. J. Sci.*, **36**, 1 (1915), dans 7.

[19] I. Olshanski, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **76**, 93 (1951).

[20] J. F. Schairer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **40**, 215 (1957).

[21] N. A. Toropov et F. Ya. Galahov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk*, **9**, 1 (1958); *Voprosy Petrograf. Mineral Akad. Nauk S.S.S.R.*, **2**, 245 (1953).

[22] P. P. Budnicov et S. G. Treswjatschi, *Silikat. Techn.*, **12**, 396 (1961).

[23] Sh. Aramaky et R. Roy, *J. Amer. Ceram, Soc.*, **42**, 644 (1959).

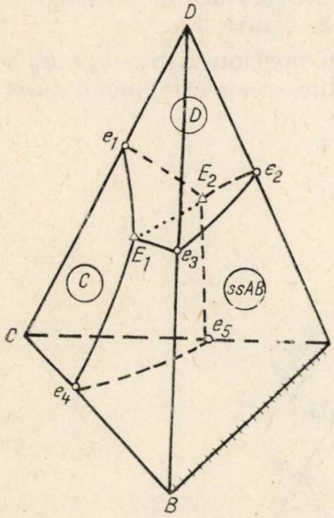

D
D
e_1
E_2
e_2
E_1
e_3
C
ssAB
e_5
C
A
e_4
B

Fig. 2. — Système quaternaire ABCD, avec deux composants *A* et *B* qui forment une solution solide ss *AB*.

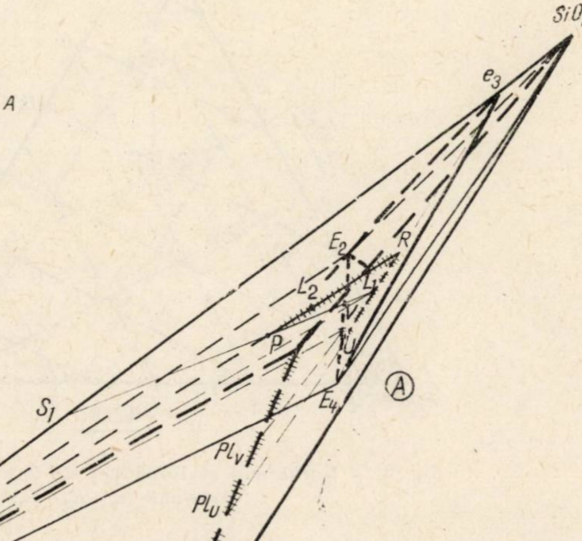

SiO_2
e_3
E_2
R
L_2
L_1
P
E_4
A
S_1
Pl_V
Pl_U
S_2
A_3S_2
CAS_2
l
P
e_3
L_1
P'
P
S_1
B
A_3S_2 (S_2)
e_1 (1590 °C)
Plan isotherme t_{L_2} °C
C
E_2 (1050 °C)
E_4 (1345 °C)
A_3S_2
A_3S_2

Fig. 3. — Equilibres de phase dans la zone acide du sous-système NAS_6— — CAS_2—A_3S_2—S

A, Trajet de fusion d'une masse *P*; *B*, Projection conique de la conode $S_1 - P - L_1$; *C*, Position des plans isothermes.

Cette surface sur laquelle sont tracés les isothermes et les isoplèthes de Na_2O, CaO et Al_2O_3 est représentée dans la figure 4.

Les masses étudiées se trouvent dans la portion $A_3S_2—e_3—E_2—E_4$ du volume de cristallisation primaire de mullite, respectivement dans la portion $SiO_2—e_3—E_2—E_4$ du volume de cristallisation primaire de la silice. Les équations de ces parties des volumes sont indiquées dans les tableaux 2 et 3.

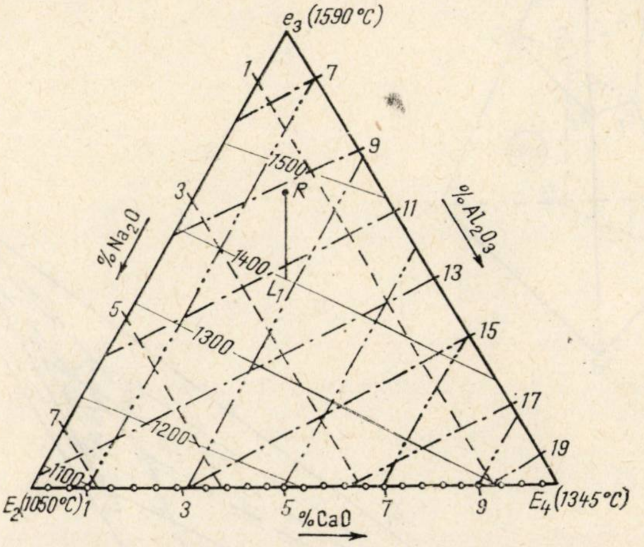


Fig. 4. — Isothermes et isoplèthes de la surface quaternaire divariante $e_3—E_2—E_4$.

Le trajet de fusion d'une masse P située dans le volume de cristallisation primaire de mullite parcourt les étapes suivantes (fig. 3 *a*) :

La fusion commence sur la courbe quaternaire divariante, $E_2—E_4$, aux températures $t_V—t_U$, qui correspondent à l'équilibre indiqué par la relation (1).

Pour l'intervalle de température $t_U—t_R$, la composition de la masse fondue L_{U-R} se trouve située sur la surface quaternaire divariante ; dans la masse il existe l'équilibre correspondant à la relation (2).

Aux températures $t_R \ldots t_P$, la phase liquide $L_{R \ldots P}$ est en équilibre avec une seule phase solide, constituée par la mullite. La fusion se termine à la température t_P pour laquelle la masse P est entièrement fondue.

Les masses du volume de cristallisation primaire du SiO_2 ont un trajet de fusion semblable.

Les cas limites suivantes d'équilibre de phase résultent de l'analyse de la surface divariante.

— A des températures supérieures à t_{E_4} (1345°) la solution solide de plagioclases n'existe plus comme phase cristalline, celle-ci étant complétement dissoute dans la masse liquide.

Tableau 2

Equations pour la détermination des composants de phase d'équilibre dans le volume

$A_3S_2-e_3-E_2-E_4^{*}$

Equation du volume étudié	1. $A_3S_2-e_3-E_2: T_2 = S+A+N-100 = 0$ 2. $A_3S_2-E_2-E_4: P_1 = -S-0,\ 80A+0{,}46\ A+85{,}70 = 0$ 3. $e_3-E_2-E_4: P_2 = S+1{,}75\ A+0{,}26\ A-104{,}10 = 0$	
Equation des plans isothermes	$I_{1100} = S+2{,}43A-1{,}32N-103{,}0 = 0$ $I_{1200} = S+1{,}74A-0{,}35N-101{,}55 = 0$ $1_{300} = S+1{,}66A-0{,}31N-101{,}74 = 0$	$I_{1400} = S+1{,}80A-0{,}42N-104{,}35 = 0$ $I_{1500} = S+1{,}65A-0{,}49N-103{,}10 = 0$ $I_{1100} = S+1{,}36A-0{,}07N-101{,}90 = 0$
Equation du volume des masses fondues	$T_2<0$; $P_1<0$; $P_2>O$;	$I_{1100-1600}>0$
Equation du volume mullite + phase liquide	$T_2<0$; $P_1<0$; $P_2>0$;	$I_{1100-1600}<0$
Type de phase / Température	Mullite %	Phase liquide %
1100°	$1{,}000S+2{,}430A-1{,}320N-103{,}00$	$-1{,}000S-2{,}430A+1{,}320N+203{,}00$
1200°	$1{,}937S+3{,}370A-0{,}678N-196{,}75$	$-1{,}937S-3{,}370A+0{,}678N+296{,}75$
1 300°	$2{,}207S+3{,}653A-0{,}686N-224{,}55$	$-2{,}207S-3{,}653A+0{,}686A+324{,}55$
1 400°	$1{,}880S+3{,}384A-0{,}793A-196{,}18$	$-1.880S-3{,}384A+0{,}793N+296{,}18$
1 500°	$2{,}280S+3{,}770A-1{,}113A-235{,}00$	$-2{,}280A-3{,}770A+1{,}113N+335{,}00$
1 600°	$4{,}175S+5{,}680A-0{,}253A-425{,}50$	$-4{,}175S-5{,}680A+0{,}253N+525{,}50$

* Dans le tableau, S, A, N, représentent les proportions de SiO_2, Al_2O_3,Na_2O de la masse.

— A des températures supérieures à t_{e_3} (1590°), qui correspondent à la température de l'eutectique siliceux du système $Al_2O_3-SiO_2$, la silice est entièrement dissoute dans la masse liquide.

RELATIONS DE PHASES QUANTITATIVES, À HAUTES TEMPÉRATURES DANS LES MASSES SILICO-ALUMINEUSES

Le calcul de la proportion d'équilibre des phases cristallines, ainsi que de la masse fondue, est réalisé par l'utilisation des relations du centre de gravité.

La détermination détaillée de la composition d'équilibre des phases solides, aux températures inférieures à 1345°, pour laquelle la composition du liquide se situe sur la courbe eutectique E_2-E_4 n'est pas effectuée dans ce travail étant donné qu'elle présente un moindre intérêt.

Tableau 3

Equations pour la détermination des composants de phase d'équilibre dans le volume

$S-e_3-E_2-E_4$*

Equation du volume étudiée	1. $S-e_3-E_2: T_2 = S+A+N-100=0$ 2. $e_3-E_2-E_4: P_2 = S+1,75A+0,26N-104,10 = 0$ 3. $S-E_2-E_4: P_3-S-1,54A-0,09N+100,00= 0$	
Equation des plans isothermes	$I_{1100}=S+2,55A+2,55N-131,33=0$ $I_{1200}=S+3,05A+3,05N-137,72=0$ $I_{1300}= S+2,98A+2,98N-129,85=0$	$I_{1400}=S+3,75A+4,57N-136,71=0$ $I_{1500}=S-12,97A-20,00N+53,78 = 0$ $I_{1600}=S+7,90A+9,46N-136,50=0$
Equation du volume des masses fondues	$T_2<0 ; P_2<0 ; P_3<0$	$I_{1100-1600}<0$
Equations du volume silice+ phase liquide	$T_2<0 ; P_2<0 ; P_3<0$	$I_{1100-1600}> 0$
Type de phase / Température	Silice %	Phase liquide %
1100°	$-3,191S-8,137A-8,137N+419,10$	$3,191\ S+8,137A\ +8,137\ N-319,10$
1200°	$-2,723S-8,305A-8,305N+372,30$	$2,723\ S+8,305A\ +8,305\ N-272,30$
1300°	$-3,350S-9,983A-9,983N+435,00$	$3,350\ S+9,983A\ +9,983\ N-335,00$
1400°	$-2,274S-10,215A-12,449N+372,40$	$2,724\ S+10,215A+12,449N-272,40$
1500°	$+0,650S-8,430A-13,000N+34,96$	$-0,650S+8,430A\ +13,000N+65,00$
1600°	$-2,739S-21,640A-25,910N+373,87$	$+2,739S+21,640A+25,910\ N-273,9$

*Dans le tableau S, ,A, N, représentent les proportions de SiO_2 Al_2O_3, Na_2O de la masse.

RELATIONS QUANTITATIVES SUR LA SURFACE QUATERNAIRE DIVARIANTE $e_3-E_2-E_4$.

A la température t_{L_1} le trajet de fusion est obtenu selon le procédé Solacolu[24] qui consiste à réaliser la projection conique du point P du sommet A_3S_2 ou S, sur la surface limite divariante.

La figure *3b* indique la projection par rapport au sommet A_3S_2 de la conode S_1-P-L_1 ; pour la masse P à la température t_{L_1}, il résulte les relations suivantes, déduites de la géométrie des triangles semblables (fig. 3 *b*) :

$$\text{liquide } t_{L_1} = \frac{S_1P}{S_1L_1} 100 = \frac{PP'}{L_1e_3} 100 = \frac{PP'}{l} 100 = K' \frac{p}{l} 100 \qquad (3)$$

---

[24] S. Solacolu, *Rev. Roumaine de Métallurgie, Acad. R.P.R.*, **5**, 306 (1960) ; **6**, 105 (1961) ; *Ber. deut. Keram. Ges.*, **37**, 266 (1960).

solide (mullite ou silice) $t_{L_1} = \frac{L_1P}{S_1L_1}100 = \frac{S_1L_1 - S_1P}{S_1L_1}100 = \left(1 - \frac{S_1P}{S_1L_1}\right)100 =$

$$= \left(1 - \frac{PP'}{L_1e_3}\right)100 = K''\frac{p}{l}100 \qquad (4)$$

La méthode de calcul pour obtenir la proportion d'équilibre des phases cristallines et de la masse fondue aux températures sur la surface quaternaire divariante est la suivante :

1. La composition oxydique de l'intersection R (fig. 3 et 4) de la droite S_2P avec la surface quaternaire, qui correspond à la projection conique de la masse P, est obtenue en utilisant les formules suivantes établies analytiquement

$$S\% = K_1(28{,}17 - S_P) + S_P \qquad S\% = K_2(100 - S_P) + S_P \qquad (5)$$

$$A\% = K_1(71{,}83 - A_P) + A_P \qquad A\% = -K_2A_P + A_P \qquad (6)$$

$$N\% = -K_1N_P + N_P \qquad N\% = -K_2N_P + N_P \qquad (7)$$

dans lesquelles

$$K_1 = \frac{S_P + 1{,}746\,A_P + 0.258\,N_P - 104{,}10}{S_P + 1{,}746\,A_P + 0{,}258\,N_P - 153{,}40} \text{ et}$$

$$K_2 = \frac{S_P + 1{,}746\,A_P + 0{,}258\,N_P - 104{,}10}{S_P + 1{,}746\,A_P + 0{,}258\,N_P - 100{,}00} \; {}^{****}$$

S, A, N — les coordonnées du point d'intersection,
S_P, A_P, N_P — les coordonnées de la masse quaternaire P.

2. Le trajet de fusion sur la surface quaternaire divariante est obtenu en traçant la droite Re_3 ; cette droite rencontre l'isotherme de cuisson dans le point L_1 (fig. 4).

3. La composition oxydique de la masse fondue L_1 à la température de cuisson est déduite par la lecture des valeurs correspondant aux coordonnées de Na_2O, CaO et Al_2O_3 sur la figure 4.

4. La composition oxydique du point S_1, de la relation du centre de gravité, s'obtient analytiquement par l'intersection de la droite L_1P ayant la formule suivante

$$\frac{S - S_P}{S_L - S_P} = \frac{A - A_P}{A_L - A_P} = \frac{N - N_P}{N_L - N_P} = K \qquad (9)$$

**** K_1 — correspond au volume de cristallisation primaire de mullite, et K_2 au volume de cristallisation primaire de la silice.

dans laquelle S_L, A_L, N_L sont les coordonnées de la phase liquide, avec la droite AS ayant pour formule

$$A + S - 100 = 0 \tag{10}$$

qui représente, dans l'espace, le lieu géométrique des points S_1 pour les masses ayant comme composants de phase la mullite et la silice.

5. A l'aide des formules du type (3) et (4) on peut calculer le pourcentage des phases d'équilibre.

RELATIONS QUANTITATIVES DE PHASE DANS LES VOLUMES DE CRISTALLISATION PRIMAIRE DE LA MULLITE ET DE LA SILICE

Pour la température t_{L_2} de l'intervalle $t_R - t_P$, on utilise les formules

$$\text{liquide } t_{L_2} = \frac{S_2P}{S_2L_2} 100 \tag{11}$$

$$\text{solide (mullite) } t_{L_2} = \frac{PL_2}{S_2L_2} 100 \tag{12}$$

La composition du liquide L_2 correspond à l'intersection de la droite S_2P avec la surface isotherme t_{L_2} (fig. 3 *c*).

La détermination de la composition oxydique du liquide L_2 s'effectue en établissant d'abord la proportion de la mullite à la température t_{L_2} ; par différence par rapport à la composition de la masse initiale *P*, il résulte le pourcentage oxydique de la masse fondue L_2.

Pour réaliser ces calculs on assimile les surfaces isothermes à des plans ; leurs équations se trouvent indiquées dans les tableaux 2 et 3.

On observe à partir de la figure 3 que seulement les masses qui se trouvent entre le plan isotherme t_{L_2} et la surface $e_3 - E_2 - E_4$ contiennent à cette température deux phases : de mullite et du liquide L_2 ; les masses situées entre le plan isotherme t_{L_2} et le sommet A_3S_2 sont complètement fondues à la température t_{L_2}. Les conditions de répartition des masses dans les deux sous-espaces se trouvent indiquées dans les tableaux 2 et 3.

Les proportions de mullite et de silice ainsi que celles de phase liquide à des températures comprises entre 1100—1600° pour les masses situées dans les volumes étudiés ont été calculées analytiquement (tabl. 2 et 3).

Les calculs de la composition de phase et de la composition oxydique de la phase liquide d'une masse cuite à 1400° sur la surface quaternaire divariante et de deux masses qui ont la composition L_{1400} dans le volume de cristallisation primaire de la mullite sont indiqués dans les tableaux 4 et respectivement 5.

Tableau 4

Calcul de la composition de phase d'un réfractaire argileux à 1400° sur la surface quaternaire divariante

Dénomination	Méthode de calcul	Résultats	
Composition oxydique du réfractaire	—	$Na_2O = 0.8$ $CaO = 0,8$	$Al_2O_3 = 40,4$ $SiO_2 = 58,0$
Composition modulaire	Formules (13) (14) (15) (16)	$S_M = 52,3$ $M_A = 3,9$ $M_C = 5,0$	
Valeurs de l'équation du volume de mullite + + masse fondue	Tableau 3	$P_1 = -4,2$ $P_2 = 24,6$ $T_2 = -0,8$	
Composition oxydique du point R %	Formules (5) (6) (7) (8)	$Na_2O = 1,6$ $CaO = 1,5$	$Al_2O_3 = 9,2$ $SiO_2 = 87,7$
Composition oxydique de la phase liquide L_1 %	Fig. 4	$Na_2O = 2,3$ $CaO = 2,8$	$Al_2O_3 = 11,3$ $SiO_2 = 83,6$
Equation de la droite L_1PS_1	Formule (9)	$\frac{S-58,0}{83,6-58,0} = \frac{A-40,4}{11,3-40,4} = \frac{N-0,8}{2,3-0,8}$	
Composition oxydique du point S_1 %	Intersection de la droite (9) avec la droite (10)	$Al_2O_3 = 46,4$ $SiO_2 = 53,6$	
Phase liquide %	Formule (3)	31,2	
Phases solides %	Formule (4)	68,8	
Mullite %	Avec la formule (4)	51,2	
Silice %	Avec la formule (4 %)	17,6	
Mullite en l'absence de Na_2O et CaO %	1,39 % Al_2O_3	56,2	

L'accord des calculs avec les déterminations expérimentales d'analyse phasale des deux réfractaires argileux est présenté dans le tableau 6.

Tableau 5

Calcul de la composition de phase des deux masses alumino-silicieuses à 1400° dans les volumes
$A_3S_2-e_3-E_2-E_4$ et $S-e_3-E_2-E_4$

Dénomination	Méthode de calcul	Résultats: Masses silico-argileuses	Résultats: Réfractaire, de silice
Composition oxydique des masses	—	$Na_2O = 3$ $CaO = 3$ $Al_2O_3 = 24$ $SiO_2 = 70$	$Na_2O = 0,25$ $CaO = 0,80$ $Al_2O_3 = 1,95$ $SiO_2 = 97,0$
Composition modulaire	Formules (13) (14) (15) (16)	$S_S = 50,9$ $M_A = 25,0$ $M_C = 5,0$	$S_S = 93,8$ $M_A = 53,8$ $M_C = 7,6$
Valeurs de l'équation du volume de mullite (sillice) + masses fondues	Tableau 2	$T_2 = -2,1$ $P_1 = -3,0$ $P_2 = 8,6$ vol. de la mullite	$T_2 = -3,63$ $P_2 = -0,80$ $P_3 = -0,03$ vol. de la silice
Mullite ou silice % en l'absence de Na_2O et CaO	1,39 %Al_2O_3 ou % SiO_2	33,4	97,0
Mullite ou silice réelle	Tableau × 2,3	14,3	85,3
Phase liquide % en l'absence de Na_2O et CaO	100−1,39 %Al_2O_3 ou 100−%SiO_2	66,4	3,0
Phase liquide réelle%	Tableaux, 2,3	85,7	14,7
Composition oxydique de la phase liquide L_1 %	Par différence entre la composition oxydique de masse et celle de la mullite et de la cristobalitè	$Na_2O = 3,5$ $CaO = 3,5$ $Al_2O_3 = 15,6$ $SiO_2 = 77,4$	$Na_2O = 1,7$ $CaO = 5,3$ $Al_2O_3 = 13,3$ $SiO_2 = 79,7$

Tableau 6

Composition de phase calculée et déterminée expérimentalement des deux masses silico-alumineuses

	Comp. chimique %				Modules			Mullite %		Silice %		Phase liq. %	
Réfractaire	R_2O	RO	R_2O_3	SiO_2	S_M	M_A	M_C	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
Argileux I	0,8	0,8	40,4	58,0	52,3	3,96	5,0	51,2	49,4	17,6	16,0	31,2	34,2
Argileux II	0,5	1,0	40,0	58,5	51,3	3,76	6,7	51,2	48,0	23,4	20,7	25,4	31,3

SYSTÈME MODULAIRE POUR LES RÉFRACTAIRES DE SILICE ET SILICO-ALUMINEUX

Le système modulaire proposé permet le rattachement de la composition oxydique avec les équilibres de phase et les propriétés de masses silico-alumineuses (fig. 5).

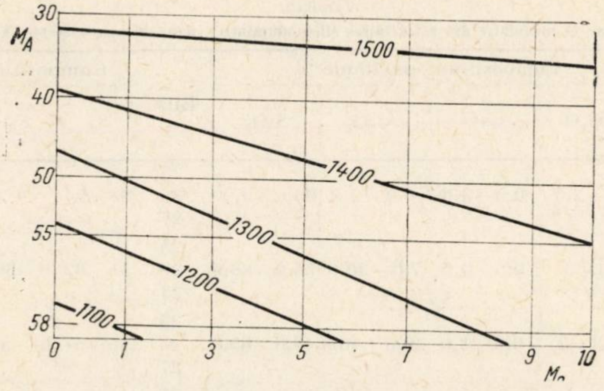


Fig. 5. — Corrélation entre le système modulaire et les équilibres de phase.

LE DEGRÉ DE SATURATION EN SILICE ET MULLITE (S_S, S_M)

Les deux modules représentent les quantités théoriques de SiO_2 et de $2Al_2O_3.2SiO_2$ en excès en comparaison de SiO_2 respectivement d'Al_2O_3, liés chimiquement.

En exprimant en équivalents molaires, il résulte

$$S_S = \% \, SiO_2 - (5{,}17 \% \, Na_2O - 1{,}40 \% \, CaO + 0{,}40 \% \, Al_2O_3) \qquad (13)$$

$$S_M = 1{,}39 \, (\% \, Al_2O_3 - 1{,}65 \% Na_2O - 1{,}82 \% \, CaO) \qquad (14)$$

Le lieu géométrique des masses ayant un degré égal de saturation représente des plans parallèles aux plans de bases $NAS_6—CAS_2—S$ respectivement $NAS_6—CAS_2—A_3S_2$.

Le module d'aluminium (M_A) est le rapport

$$M_A = \frac{\%CaO + \%Na_2O}{\%Al_2O_3} \, 100 \qquad (15)$$

Le lieu géométrique des masses ayant un M_A égal est représenté par des plans qui convergent des côtés $NAS_6—A_3S_2$ et $CAS_2—A_3S_2$ vers le sommet SiO_2 du tétraèdre.

Le module de calcium (M_C) est le rapport

$$M_C = \frac{\% \, CaO}{\%Na_2O + \%CaO} \, 10$$

Le lieu géométrique des masses ayant le module M_C égal est représenté par des plans qui convergent du côté $NAS_6—CAS_2$ sur l'arête $A_3S_2—S$ du tétraèdre.

Tableau 7

Composition chimique et modulaire des réfractaires silico-alumineux dans le sous-système $NAS_6 - CAS_2 - A_3S_2 - S$

Réfractaire	Composition oxydique %				Bibl.	Composition modulaire			
	Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2		S_S	S_M	M_A	M_C
Silice	0,3–2,5	0,5–3,0	0,9–2,0	93,0–97,0	25 26 27	88–94	–	50–200	5–8,5
Silico-argileux	0,3–3	0,5–3,0	7,0–30,0	65,0–88,0	25 26 27	51–82	0–30	5–57	5–8,5
Argileux	0,3–3	0,5–3,0	30,0–46,0	49,0–65,0	25 26 27	16–51	30–52	2–15	5–8,5
Alumino-argileux	0,3–3,0	0,5–3,0	46,0–58,0	37,0–49,0	25 26 27	0–16	52–69	2–15	5–8,5

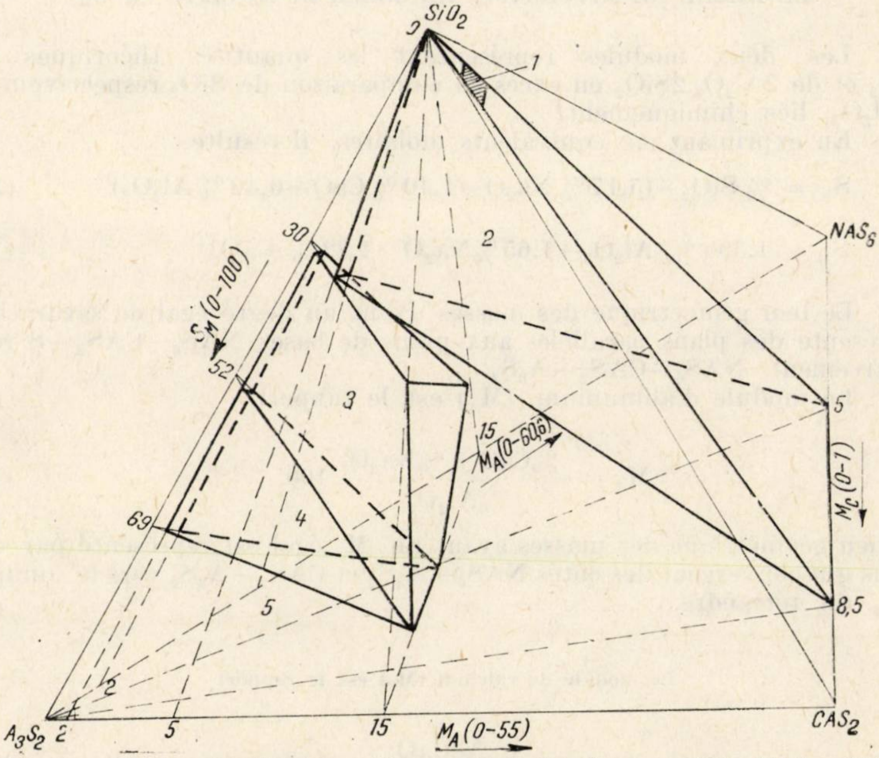


Fig. 6. — Position des réfractaires silico-alumineux dans le sous-système $NAS_6 - CAS_2 - A_3S_2 - S$. *1*, Réfractaires de silice ; *2*, Réfractaires silico-argileux ; *3*, Réfractaires argileux ; *4*. Réfractaires alumino-argileux.

---

[25] R. Dinescu, « Bazele Tehnologiei Ceramicii și Refractarelor », Ed. tehnică, Bucarest, 1966, p. 192–201.

[26] P. Budnicov, «Tehnologia produselor ceramice și refractare », Ed. tehnică, Bucarest, 1960, p. 161–251.

[27] L. Schätzer, «Keramik », VEB Verlag Technik, Berlin, 1954, p. 109–119.

On observe que dans le volume étudié les réfractaires de silice se trouvent englobés à la limite inférieure du M_A.

L'importance du système modulaire réside dans le fait qu'il établit l'influence des petites quantités d'alcalis et alcalino-terreux — toujours présentes dans les matières premières — sur les équilibres thermiques du système $Al_2O_3-SiO_2$.

CONCLUSIONS

1. On a défini les sous-systèmes à SiO_2 dans le système quaternaire $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$.
2. On a établi les équilibres de phase dans la zone acide du sous-système $NAS_6-CAS_2-A_3S_2-S$ qui intéressent de nombreuses masses silico-alumineuses.
3. On a déterminé des relations quantitatives pour le calcul du rapport entre les phases cristallines et la phase vitreuse des masses silico-alumineuses jusqu'à 1600°.
4. On propose un système modulaire pour la corrélation des conditions de paragenèse avec les propriétés des masses silico-alumineuses.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 357–371 (1971)

On observe que dans le système [illegible] les transformations de silice se trouvent [illegible] à la limite inférieure de N.

L'importance de ce système [illegible] réside dans le fait qu'il explique l'influence des petites quantités d'alcalis et alcalino-terreux — toujours présents dans les matières premières — sur les équilibres [illegible] (Al_2O_3 — SiO_2).

CONCLUSIONS

1. [illegible] SiO_2 [illegible] quaternaire Na_2O — [illegible] Al_2O_3 — SiO_2.

2. On a établi les conditions de phase dans la zone [illegible] en [illegible] système NAS_6 — CAS_2 — [illegible] qui intéressent [illegible] de [illegible] [illegible].

3. On a déterminé que [illegible] [illegible] pour le [illegible] du [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] 1000.

4. On propose un [illegible] pour la [illegible] des résultats [illegible] avec [illegible] des [illegible].

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 373–380 (1971)

TERPYRIDYL COMPLEXES OF LANTHANIDES HALOGENOACETATES

P. SPACU and ELENA ANTONESCU

Research Center of Physical Chemistry stre. Dumbrava Roşie 23, Bucharest, Romania

Received October 28, 1970

Some compounds of lanthanides with halogenoacetic acids and terpyridyl are presented. Ultraviolet and visible absorption spectra of these compounds in solution are discussed, as well as the infrared spectra of solid chelates. Conclusions are drawn on the structure of these compounds.

As show in the previous papers[1–3] rare earths are able to form complex compounds with ligands containing nitrogen as a donor, even if an anion containing oxygen — to whom the affinity of lanthanides is well known — is present. Thus a series of compounds of rare earths was obtained with halogenoacetic acids and with organic bases as phenanthroline, dipyridyl and their derivatives. These bases brought about no precipitation of rare earth hydroxides and they even stabilized the simple lanthanide compound with halogeno-acetic acids.

Working in absolute ethanol, some compounds were obtained in the form $[Ln(HalAc)_3]B$ where

$$HalAc = CClH_2COOH,\ CCl_2HCOOH,\ CCl_3COOH \text{ and}$$

B = phenanthroline, dipyridyl, 5,6-dimethilphenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and 5-nitrophenanthroline.

Considering that all previously studied ligands are acting as bidentates, we proved that the coordination number in this form of the compound is 8. All attempts to introduce an additional molecule of organic base in these compounds gave no positive results. In such conditions we decided to look for similar compounds starting from a higher homologous of dipyridyl, namely 2,2′,2″-terpyridyl. It was interesting to see if even in this case the preparation method can be generalized, if the stability of compounds is affected by the fact that the base is a tridentate ligand and finally to study the spectroscopic behaviour of these new complexes.

---

[1] P. Spacu and E. Antonescu, *Z. Chem.*, **7**, 163 (1967).

[2] P. Spacu and E. Antonecu, *Rev. Roumaine Chim*, **14**, 201 (1969).

[3] P. Spacu and E. Antonescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 731 (1970) :

EXPERIMENTAL

Preparation of the complexes

The terpyridyl — rare earth complexes were isolated from absolute ethanol medium as solids by adding 2,2′,2″ — terpyridyl (abbreviated hereafter as terp and obtained from Fluka A. G. Switzerland) dissolved in a minimum volume of ethanol to a warmed solution of rare earth chloroacetate also in absolute ethanol. After mixture was cooled, the separated substance has been washed with small portions of hot ethanol and dried in vacuum dessicator. Compounds with Nd^{3+}, Eu^{3+}, and Er^{3+} were prepared and in all cases mono-complexes were obtained.

Microanalytical results

$Nd(CClH_2COO)_3\ (C_{15}H_{11}N_3)$
Calcd. : Nd, 21.92%; C, 38.33%; H, 2.06%; N, 6.38%.
Found : Nd, 22.05% C, 38.25%; H., 2.95%, N = 6.40%.
$Nd(CCl_2HCOO)_3\ (C_{15}H_{11}N_3)$
Calcd. : Nd, 18.51%; C, 32.35%; H, 2.06%; N, 5.39%.
Found : Nd, 18.35%; C, 32.45%; H = 2.10%; N = 5.30%.
$Nd(CCl_3COO)_3\ (C_{15}H_{11}N_3)$
Calcd. : Nd, 16.69%; C, 29.16%; H, 1.28%; N, 4.86%.
Found : Nd, 16.49%; C, 29.42%; H, 1.58%; N, 4.86%.
$Eu\ (CClH_2COO)_3\ (C_{15}H_{11}N_3)$
Calcd. : Eu, 22.83%; C, 37.88%; H, 2.57%; N, 6.31%.
Found : Eu, 23.06%; C, 37.75%; H, 2.95%; N, 6.20%.
$Eu(CCl_2HCOO)_3\ (C_{15}H_{11}N_3)$.
Calcd. : Eu, 19.76%; C, 32.79%; H, 1.83%; N, 5.46%.
Found : Eu, 19.51%; C, 32.61%; H, 1.97%; N, 5.51%.
$Eu(CCl_3COO)_3\ (C_{15}H_{11}N_3)$
Calcd. : Eu, 17.42%; C, 28.91%; *H*, 1.27%; *N*, 4.82%.
Found : Eu, 17.12%; C, 28.66%; H, 1.70%; *N*, 5.07%.
$Er(CClH_2COO)_3\ (C_{15}H_{11}N_3).H_2O$
Calc. : Er, 23.93%; C, 28.41%; H, 1.24%; N, 4.73%.
Found : Er, 23.97%; C, 28.75%; H, 1.46%; N = 4.71%.
$Er(CCl_2HCOO)_3(C_{15}H_{11}N_3).H_2O$
Calcd. : Er, 20.85%; C, 31.43%; H, , 2.01%; N, 5.23%.
Found : Er, 20.60%; C, 31.12%; H, 2.40%; N, 5.15%.
$Er(CCl_3COO)_3(C_{15}H_{11}N_3)$
Calcd. : Er, 18.80%; C, 36.08%; H, 2.86%; N, 6.01%.
Found : Er, 18.68%; C, 36.18%; H, 3.06%; N, 5.95%.

The studied Nd, Eu and Er terpyridyl complexes are quite stable in air, they are of the same colour as the respective simple salts, they have a very low solubility in ethanol, acetone, chloroform, nitromethane and to a certain extent in methanol, they are soluble in dimethylsulphoxide and dimethylformamide.

Electrical conductivity measurements in water, methanol and dimethylformamide show a molar conductivity of approx. 125 $cm^2.ohm^{-1}$ in water and approx. 2.1 $cm^2.ohm^{-1}$ resp. 1,06 $cm^2.ohm^{-1}$ in methanol resp. dimethylformamide. In conclusion, these complexes do not ionize in methanol and dimethylformamide, but they are dissociated by water, wherein electrical conductivity is slightly higher than for an 1 : 1 electrolyte. It is worth mentioning that electrical conductivity determinations performed for similar phenanthroline and dipyridyl compounds showed a higher conductivity in water, approx. 195—220 $cm^2.ohm^{-1}$.

From the thermal viewpoint the studied complexes are stable up to 350—400°, when they begin to disintegrate.

Spectrophotometry

UV measurements were performed in methanolic solutions of 4×10^{-4} M concentration; visible spectra were obtained on dimenthylformamide of 2×10^{-2} M concentration. A VSU-1 Zeiss — Jena spectrophotometer was used for UV and visible studies, and a UR-10 spectrophotometer for the infrared ones, recordings being made on KBr pellets.

RESULTS AND DISCUSSION

Ultraviolet and visible spectra

The ultraviolet absorption spectra of terpyridyl in various solvent have been investigated by Sinha.[4] He showed that the 36.1 kK (1 kK = 1000 cm^{-1}) band, which in methanolic solution is slightly splitted, is assigned to the $\pi-\pi^*$ transition in terpyridyl.

In the present paper the UV spectra have been studied for three groups of rare earth terpyridyl compounds, namely

$[Nd(HalAc)_3]$ terp, $[Eu(HalAc)_3$ terp and $[Er(HalAc)_3]$ terp.

Although the spectra of complexes generally slightly differ from those of pure terpyridyl, it has been however stated — as it may be seen from table 1 — that the 43.04 kK terpyridyl band shows in all cases a very slight red shift. The spectra of complexes show in turn a stronger splitting of the 36.1 kK band as compared to pure terpyridyl, indicating a more intensive perturbation of the electrons from terpyridyl cycles (fig. 1).

Studying visible spectra of rare earth terpyridyl compounds, we paid more attention to the neodymium compounds. The spectrum of the neodymium trivalent ion is rich in bands in the visible and near infrared region due to the internal transitions in the 4f partially filled shell. These bands may undergo some changes by complexation and especially a red shift.

Using the neodymium aquoion as reference, the visible absorption spectra in methanol as well as in dimethylformamide solution of $[Nd(CCl_3COO)_3]$ terp were studied (Table 2).

The observed shifts are very small and could not have been used for an eventual calculation of metal — ligand covalent bonds.

---

[4] S. P. Sinha, *Z. Naturforsch.*, **20** a, 554 (1965).

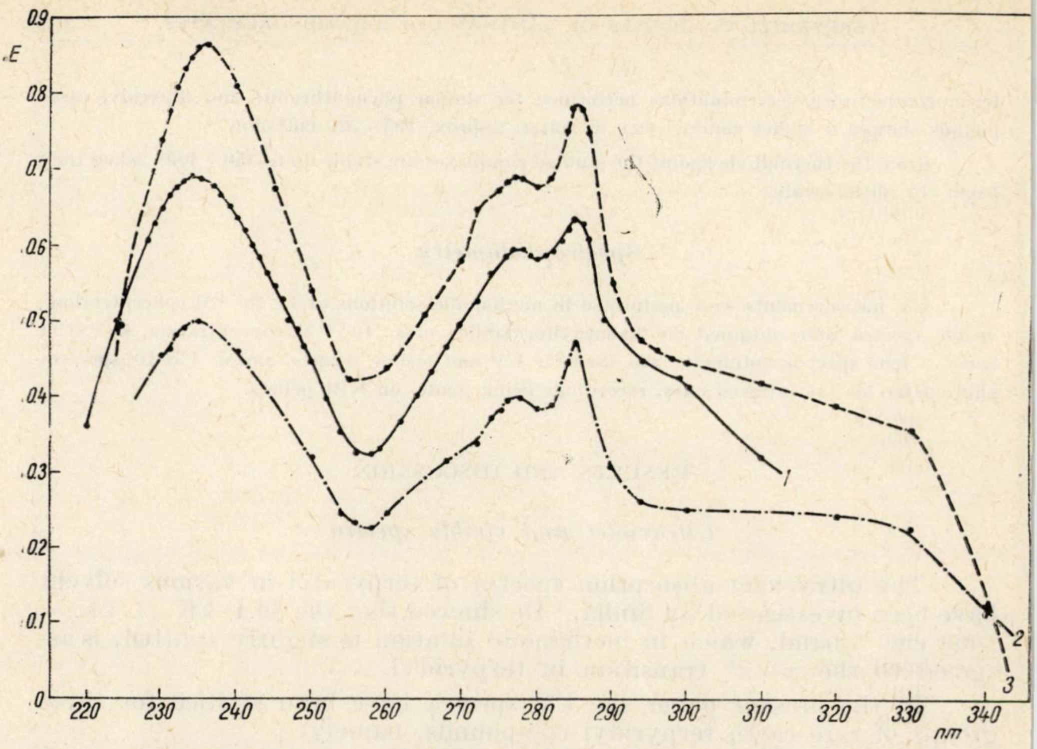


Fig. 1 — Ultraviolet spectra of rare earth-terpyridyl complexes. Methanol solution 4×10^{-4}M.
1, $[Nd(CCl_2HCOO)]_3$terp ; 2, $[Er(CCl_2HCOO)]_3$terp ; 3, $[Eu(CCl_2HCOO)]_3$terp.

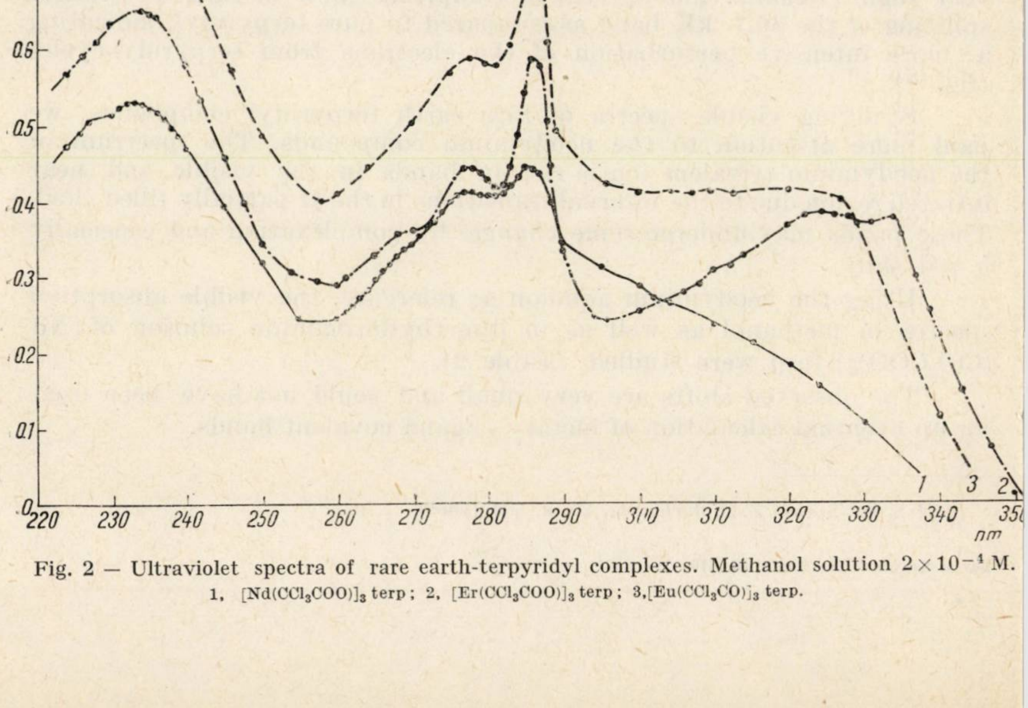


Fig. 2 — Ultraviolet spectra of rare earth-terpyridyl complexes. Methanol solution 2×10^{-4}M.
1, $[Nd(CCl_3COO)]_3$ terp ; 2, $[Er(CCl_3COO)]_3$ terp ; 3, $[Eu(CCl_3CO)]_3$ terp.

Table 1

Ultraviolet absorption bands of terpyridyl and its rare earthcomplexes in methanol

Terpyridyl		Neodymium		Europium		Erbium	
		$[Nd(CCl_3COO)]_3$terp		$[Eu(CCl_3COO)]_3$terp		$[Er(CCl_3COO)]_3$terp	
mμ	kK	mμ	kK	mμ	kK	mμ	kK
232.3	43.04	233	42.91	233	42.91	234	42.73
246	40.65						
277	36.10	277	36.10	278	35.96	277	36.10
281.2	35.56	286	34.96	286	34.96	286	34.96
301	33.22						
334	29.94			322	31.05	324	30.86
		$[Nd(CCl_2HCOO)]_3$terp		$[Eu(CCl_2HCO)]_3$terp		$[Er(CCl_2HCOO)]_3$terp	
		mμ	kK	mμ	kK	mμ	kK
		233.5	42.82	236	42.37	234.5	42.64
		278	35.96	277	36.10	277.5	36.03
		285	35.08	285	35.08	286	34.96
						312um.	32.05
						322um.	31,05
		$[Nd(CClH_2COO)]_3$terp		$[Eu(CClH_2COO)]_3$terp		$[Er(CClH_2COO)]_3$terp	
		mμ	kK	mμ	kK	mμ	kK
		234	42.73	234	42.73	234	42.73
		277	36.10	277	36.10	277	36.10
		285	35.08	285	35.08	285	35.08

Table 2

Visible absorption bands of neodymium complexes

$NdCl_3.6H_2O$ (water)		$[Nd(CCl_3COO)]_3$terp (methanol)		$[Nd(CCl_3COO)]_3$terp (in DMF)	
mμ	kK	mμ	kK	mμ	kK
506.8	19.71	510	19.61	510	19.61
509.3	19.63				
520	19.23	520	19.23	510	19.23
572	17.48	575	17.39	580	17.24
732	13.66	735	13.46	740	13.51
785	12.73	790	12.66	790	12.66
853.5	11.71	860	11.62	860	11.62

Infrared spectra

Because of the quite small changes in ultraviolet and visible spectra we have examined the vibrational spectra of terpyridyl and of its rare earth complexes in the region 700–3000 cm^{-1}.

Discussion of infrared spectra was made by considering the terpyridyl and terpyridyl hydrochloride Terp $H_3 3+$ spectra already studied by Sinha. [2] The probable assignments of bands due both to terpyridyl and to the corresponding complexes are given in table 3.

Table 3

Infrared absorption bands of rare earth terpyridyl complexes

Terpyridyl	$TerpH_3^{3+}$	Rarelearth-terpyridyl complexes					Assignments
		Ln $(CClH_2COO_3)$]terp			$[Eu(CCl_2HCOO)]_3$ terp	$Er[(CCl_3COO)]_3$ terp	
		Nd	Eu	Er			
735	740	740	745	745	725	735	
760	788						two groups of
		780	782	780	780	775	four adjacent
792	800						ring hydrogen
830	840	825	820	825	830	845	three adjacent
890							ring hydrogen
988	1 000	1 015	1 020	1 028	1 020	1 020	pyridine ring
1 038	1 038	1 040	1 040	1 040			
1 060	1 070						ring vibration
1 078	1 088						and C−H
1 092	1 100						deformation
	1 115						
1 150	1 130	1 170	1 170	1 170	1 170	1 170	
	1 162						
	1 180	1 180	1 175		1 175	1 175	
1 262	1 198	1 200	1 200	1 200	1 225	1 200	ring vibration
	1 220	1 240	1 240	1 240	1 240	1 240	and *ortho*-sub-
	1 250	1 250	1 255	1 255			stituted pyridine
1 280							vibration
	1 300	1 300	1 305	1 300	1 315	1 310	
	1 365						
1 422	1 420	1 390	1 390	1 395	1 390	1 390	symmetric OCO
1 435		1 410	1 410	1 410	1 415	1 410	
1 452	1 450	1 440	1 440	1 440	1 440	1 440	C = C and
1 468		1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	C = N vibra-
							tion
1 478	1 470	1 490	1 490	1 490	1 490	1 490	
	1 530						pyridinium
	1 535						ion
1 560	1 575	1 580	1 580	1 580	1 580	1 580	C = C and
							C = N
1 580	1 590	1 600	1 603	1 605	1 610	1 605	vibration
1 610	1 612						OCO antisym-
	1 620	1 635	1 645	1 645		1 635	metric
1 850	1 865				1 675	1 700	
1 910	1 978						
1 985							

In the region 700−1200 cm^{-1} the terpyridyl spectrum has two bands at 760 $cm^{-1}$and 830 cm^{-1} which are probably due to two groups of four and one group of three adjacent hydrogens in the terpyridyl cycle. By coordination of terpyridyl to the rare earth as well as by protonation, the 760 cm^{-1} band is slightly shifted to higher frequencies, whereas the intensity of the 830 cm^{-1} band is lowered. By comparing for the same rare earth — terpyridyl system the three prepared compounds with mono-, di-, and trichloracetic acids, it is to be mentioned that this intensity lowering is stronger for monochloracetates and weaker for trichloracetates. The 988 cm^{-1} terpyridyl band certainly attributed to the pyridinic cycle vibration is one of the most important for explaining the mechanism of the rare earth — terpyridyl bond. Considering terpyridyl as an *ortho*-disubstituted pyridine, it would be normal that — if one of the pyridinic cycles would remain uncoordinated — for this frequency a peak occured also in the complexes. It has been however observed that this 988 cm^{-1} terpyridyl band, which is shifted to approx. 1000 cm^{-1} for Terp H_3^{3+} is even more shifted, for all studied compounds, towards higher frequencies, thus indicating the formation of a complex where terpyridyl is bound by all its three nitrogen atoms to the rare earth ion. The complexation consequently determines a stronger disturbance than in the $TerpH_3^{3+}$ salt. It is nonetheless to be mentioned that in this case the intensity of the band remains almost the same, irrespective of the halogenoacetic ion entering the complex and that the shift towards higher frequencies is increased as we advance in the rare earths group, i.e. as the cation radius decreases.

The band group between 1000—1200 cm^{-1} is usually considered to be due to the ring vibrations and C—H deformations. On protonation and complex formation these bands show a very low intensity. The 1150 cm^{-1} terpyridyl band is shifted to higher frequencies (1170 cm^{-1}) in complex but at the same time it presents a slight splitting.

The region between 1200 cm^{-1} and 1700 cm^{-1} is very interesting as concerns disturbances which are to be expected due to terpyridyl complexation. This region is unfortunately complicated enough and hard to be studied since here the OCO vibration bands from coordinated halogenoacetic acids also occur. Between 1400 and 1600 cm^{-1} two groups of very intense bands arise in the terpyridyl spectrum, which are the characteristic bands for pyridine, substituded pyridine and the higher analogues and are due to the $C = C$ and $C = N$ vibration.[5] The terpyridyl bands at 1600 cm^{-1} are shifting towards higher frequencies for Terp H_3^{3+} by approx. 12—15 cm^{-1}. For the compounds we prepared, a group of very intensive bands is in fact arising between 1585 and 1700 cm^{-1}, shifted towards 1700 cm^{-1} as far as the number of chlorine atoms in the halogenoacetic acid increases. These bands — obviously shifted as against 1600 cm^{-1} —cannot be attributed only to the terpyridyl-rare earth coordination, because at about 1600 cm^{-1}, as we earlier show,[3] a band appears due to the OCO antisymmetric stretching frequency, depending on the number of chlorine atoms in the halogenoacetic ion. By binding the halogenoacetic acid to the metalic ion, this band is shifted to lower frequencies. This changes is in turn influenced by the number of chlorine atoms in the halogenoacetic ion, namely when this number increases, a shift of these bands towards higher frequencies takes place. All these shifts are overlapped so that one could hardly distinguish between the peak

---

[5] S. P. SINHA, *Spectrochim. Acta*, **22**, 57 (1966).

Even more difficult to explain is the group of bands located and 1400 cm^{-1}. This may be attributed to the OCO symmetric vibration frequencies, occurring at 1416 cm^{-1} in the free ion and which are splitted by complexation. At the same time in this region another vibration frequency of the pyridine ring is located, which is also splitted by complexation. Anyway, it must be emphasized that both groups of bands — around 1700 cm^{-1} and respectively around 1400 cm^{-1} are extremely intensive.

From the above discussion and especially from the absence of any peak at 988 cm^{-1}, it results clearly that the terpyridyl molecule is coordinated to the rare earth; all three nitrogen atoms are coordinated both in solid state and in methanol solution, dimethylformamide and dimethylsulphoxide. As we showed above, electrical conductivity measurements proved that the complex disintegrates in water.

Even if ultraviolet and visible spectra show very small disturbances as compared to those of terpyridyl, respectively of the metallic ion hence an obvious difference from the corresponding 3 d — transition terpyridyl complexes, it clearly results that the aromaticity of the ligand containing nitrogens is of great importance in forming complexes with rare earths.

The organic compounds containing nitrogens in the aromatic ring not only induce no precipitation of rare earths as hydroxides, but they also stabilize the simple compound $Ln(HalAc)_3$. Attempts made to prepare complexes with ligands containing nitrogens outside the aromatic ring — for example with diphenylamine phenyldiamine or piperidine — led to the precipitation of the hydroxides of rare earths.

Among the complexes already prepared with phenanthroline and its derivative, with dipyridyl and terpyridyl — a thermogravimetrical comparative study will be made, for establishing the ligands which determine a larger increase — from the thermal view-point — in the stability of these compounds.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 381–387 (1971)

L'ÉTUDE DES ALUNITES À L'AIDE DES MÉTHODES THERMIQUES

GR. POPA
Université de Bucarest, 89, Spl. Independenţei

D. N. TODOR
Entreprise Géologique de Prospections, Bucarest, 1, str. Caransebeş

Reçu le 9 octobre 1970

Les méthodes thermiques d'analyse combinées (ATD, GT et GTD) se prêtent parfaitement à l'identification et à la détermination quantitative des alunites. Le domaine de température mesurable pour ces déterminations, dans lequel se produit l'élimination des groupes OH^- du réseau des alunites, se situe entre 500 et 640°. Des déterminations quantitatives peuvent être faites même lorsque, à côté des alunites, se trouvent aussi des minéraux argileux, et cela grâce au fait que les domaines de température auxquels surviennent les pertes des groupes OH^- de l'alunite sont proches, mais pas identiques. Les délimitations de température entre l'alunite et le minéral argileux sont très nettes sur la courbe GTD, ce qui permet la détermination quantitative de l'alunite du mélange.

L'alunite est un sulfate basique naturel, dont la formule $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$ doit être tenue pour double, vu qu'à l'analyse on trouve constamment six molécules d'eau. Une partie du potassium peut être remplacée par du sodium et il s'agit alors de sodium-alunite, qui ne présente pas de différences entre l'aspect macro-et micro-cristallin. L'alunite peut être aisément confondue avec d'autres minéraux, surtout avec ceux appartenant à la classe des argiles ; son identification et son détermination sur les données fournies par l'analyse chimique sont assez difficiles.

C'est pour cela qu'on a eu recours à la méthode d'analyse thermique différentielle, qui a donné de bons résultats [1,2] quant à sa présence dans un minéral. Nous nous sommes proposé de déterminer la quantité d'alunite à l'aide des courbes ATD, GT et GTD et d'expliquer en même temps le mécanisme de déshydratation et de désulfuration du minéral en fonction de la température.

---

[1] Asada. Y., *Bull. Inst. Phys. Chem. Research* (*Tokyo*), **19**, 976 (1940).
[2] Gad, M. G., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **33**, 208 (1950).

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Les recherches présentes portent sur des échantillons minéralogiques prélevés dans le bassin de Zlatna ; on a utilisé la technique expérimentale suivante :

— enregistrement photographique des courbes à l'aide du dérivatographe type Paulik-Erdey ;
— quantité : 0,5—0,6 g/échantillon ;
— substance inerte étalon : oxyde d'aluminium ;
— température maximum : 1150°.

INTERPRÉTATION DES EFFETS THERMIQUES ENREGISTRÉS PAR LES COURBES

Dans le domaine des températures s'échelonnant entre 500 et 640°, les courbes thermiques montrent que le contenu en chaleur se modifie et qu'il est accompagné de perte de poids. Cette perte de poids correspond à l'élimination de six molécules d'eau et a comme résultat la formation du sulfate double basique déshydraté (fig. 1), selon l'équation

$$2.\ [KAl_3(OH)_6(SO_4)_2 \rightarrow 2.[KAl_3O_3(SO_4)_2] + 6.H_2O$$

A certains échantillons on observe que cette élimination d'eau s'accomplit en deux étapes, phénomène considéré par Gad[2] comme le

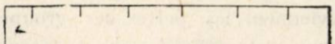


Fig. 1. — Courbes thermiques de déshydratation de l'alunite obtenues avec un rythme de chauffage de 10°/mm.

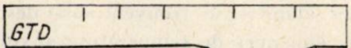


Fig. 2. — Courbes thermiques de déshydratation de l'alunite obtenues avec un rythme de chauffage de 4°/mn.

résultat d'une modification du réseau cristallin de l'alunite. Avec une vitesse de chauffage réduite, de moins de 5° par minute, nous avons observé à tous les échantillons analysés que l'élimination d'eau se produit en deux étapes. Cette affirmation s'appuie surtout sur la forme de la courbe GTD (fig. 2), sur laquelle on distingue beaucoup plus nettement que sur la courbe ATD ces deux étapes de perte de poids. Cette élimination en deux étapes est explicable, si l'on admet que la formule de l'alunite est : $2.[KAl(OH)_2SO_4.Al_2(OH)_4SO_4]$. Dans ce cas, s'éliminent d'abord les quatre molécules d'eau du sulfate basique d'aluminium, et aussitôt les deux autres molécules du sulfate basique de potassium et d'aluminium, suivant les équations 1 et 2.

Après l'effet endothermique dû à la déshydratation, suit un effet exothermique, enregistré uniquement par la courbe ATD, dans le domaine des températures entre 720 et 750°. Cet effet exothermique est signalé dans la littérature, [1,2] sans que sa nature soit expliquée de manière concluante. A notre avis il est dû à l'énergie mise en liberté par la rupture

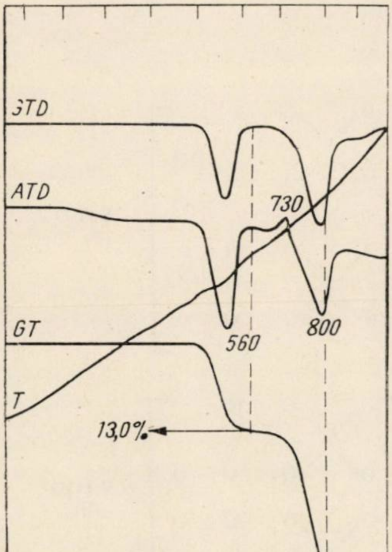


Fig. 3. — Courbes thermiques de l'alunite comprenant la déshydratation et la désulfuration partielle, obtenues avec un rythme de chauffage de 10°/mn.

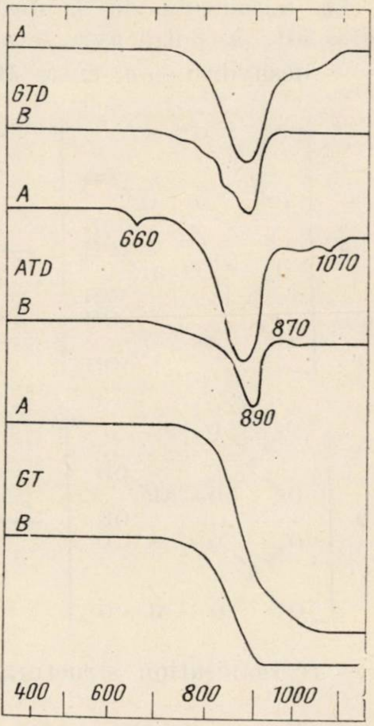


Fig. 4. — Courbes thermiques comparatives de désulfuration du sulfate double d'aluminium et de potassium déshydraté, obtenues avec un rythme de chauffage de 10°/mn. A, alaun ; B, sulfate d'aluminium.

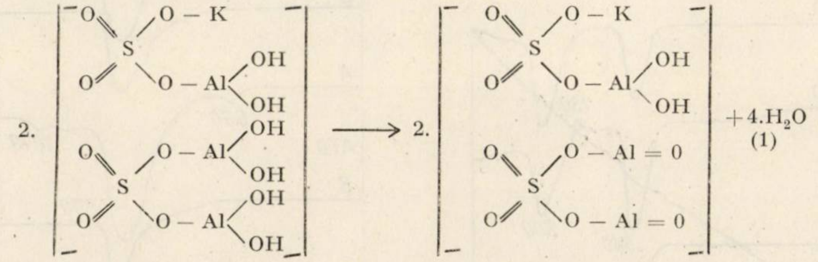
des liaisons du sulfate basique déshydraté, ce qui mène à une nouvelle forme cristalline avec libération d'oxyde d'aluminium, selon l'équation 3. Conjointement à ce nouvel arrangement structural, commence aussi la désulfuration du sulfate double d'aluminium et de potassium (fig. 3).

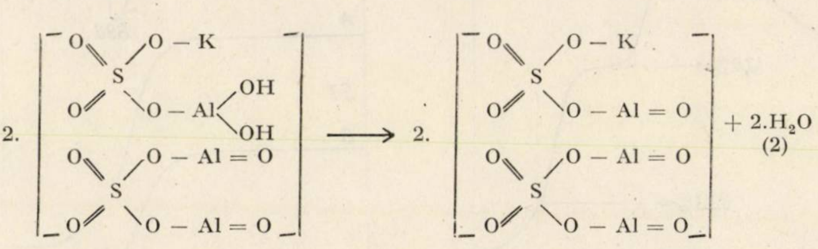
En comparant les désulfurations de l'alunite et du sulfate double d'aluminium et de potassium, on constate que le mécanisme de la désulfuration est différent. Dans le cas du sulfate double, la désulfuration du sulfate d'aluminium est retardée par la présence du sulfate de potassium, par rapport à celle du sulfate d'aluminium (fig. 4) ; cependant, dans les deux cas la désulfuration est totale au-dessous de 1070°.

Dans le cas de l'alunite, la désulfuration totale ne se produit pas jusqu'à 1200°, ce qui montre que la structure de l'alunite diffère de celle du sulfate double d'aluminium et de potasium. On sait que dans le cas du sulfate double, les deux sulfates ne forment pas une combinaison chimique, contrairement à l'alunite, où l'une des valences de l'anion SO_4^{2-} est liée au potassium et l'autre à l'aluminium.

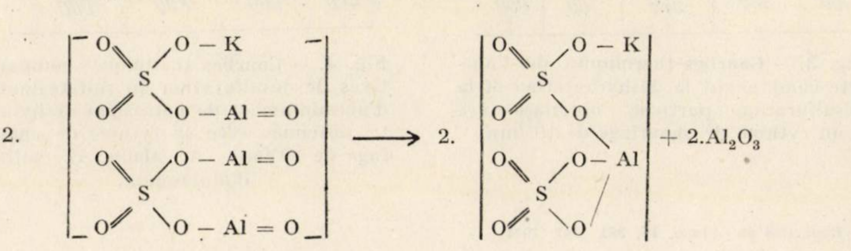
Le mécanisme de la déshydratation et de la désulfuration des alunites est, à notre avis, le suivant :

— déshydratation entre 500—640°


(1)


(2)

— réorganisation structurale entre 720—750°


(3)

Ainsi qu'on l'a déjà montré, concomitamment à cette phase de réorganisation de la structure, commence la désulfuration, pendant laquelle, d'après certains auteurs [2,3] s'élimineront trois molécules de SO_3 et d'après d'autres [4] presque trois molécules, jusqu'à 1000°.

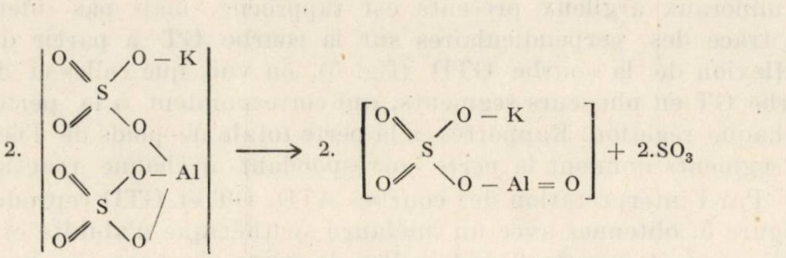
D'après nos données portées dans le tableau 1, on constate que lorsque la vitesse de chauffage a été de 10° par minute, jusqu'à 1000° s'éliminent en effet trois molécules de SO_3, mais que la désulfuration continue et ne finit pas ni à 2000°. En pareille situation, il est très difficile de préciser, d'après les courbes thermiques, quelles sont les phases intermédiaires de la désulfuration de l'alunite.

Tableau 1

Donneés comparatives des pertes de poids de certaines alunites à diverses températures

Le phénomène thermique et le domaine de température		Les pertes de poids en %					Valeur théorique
		Echantillons analysés					
		1	2	3	4	5	
$6H_2O$	500–640°	12,64	13,05	11,95	12,97	12,73	13,05
$2SO_3$	640–800°	18,72	19,32	17,70	19,20	18,86	19,33
SO_3	800–1 000°	9,36	9,68	8,86	9,61	9,43	9,66
Perte totale . . .		40,72	42,05	38,51	41,78	41,02	42,04

En premier lieu, lorsqu'il existe une massive désulfuration dans un domaine serré de température, marquée sur les courbes thermiques par un puissant effet endothermique, s'éliminent environ deux molécules de SO_3 ; ensuite la désulfuration devient lente. Nous attribuons cette phase à la formation d'un sulfate basique d'alunite et de potassium, conformément à la réaction 4.



(4)

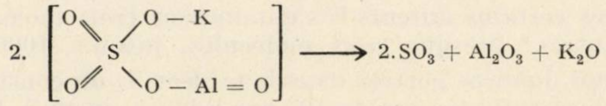
Après cette massive désulfuration, on ne peut plus établir aucune phase intermédiaire jusqu'au produit final, qui, théoriquement, est un

---

[3] KULP L. J. et H. H. ADLER, *Amer. J. Sci.*, **284**, 475 (1950).

[4] KASHKOI A. M. et I. A. BABAEV, *Izvest. Akad. Nauk Azerbaidzhan S.S.S.R.* Sér. Géol., 6,3 (1959).

mélange de Al_2O_3 et K_2O, conformément à la réaction 5



(5)

Mais, en pratique, dans le résidu demeuré après la décomposition, la K_2O à l'état libre n'existe plus, celui-ci se combinant — en cas d'alunite sans impuretés — avec Al_2O, en donnant naissance à un aluminate, analogue à ceux synthétiques, préparés à hautes températures.

Dans la plupart des cas les alunites sont impurifiées par le quartz ; c'est le cas des échantillons analysés par nous, ou bien par des minéraux argileux et alors le K_2O résulté se combine avec SiO_2 et avec Al_2O_3, donnant des alumino-silicates du type $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$.

CONCLUSIONS

Les méthodes d'analyse thermique combinées se prêtent parfaitement à l'identification et à la détermination des alunites. Le seul domaine de température utilisable lorsqu'on effectue des déterminations quantitatives est celui compris entre 500 et 640°, qui correspond à l'élimination des groupes OH^-, évidemment si les appareils ne travaillent pas à une température supérieure à 1200°.

Une interprétation quantitative de la teneur en alunite est également possible lorsque, à côté de l'alunite, se trouvent aussi des minéraux argileux ou de quartz. Ceci s'appuie sur le fait que le quartz ne présente sur les courbes aucune perte de poids et le domaine de température auquel se produisent les éliminations des groupes OH^- de l'alunite et des minéraux argileux présents est rapproché, mais pas identique. Si l'on trace des perpendiculaires sur la courbe GT à partir des points d'inflexion de la courbe GTD (fig. 5), on voit que celles-ci divisent la courbe GT en plusieurs segments, qui correspondent à la perte de poids de chaque réaction. Rapportés à la perte totale de poids de l'échantillon, ces segments donnent la perte correspondant à chaque réaction.

Par l'interprétation des courbes ATD, GT et GTD reproduites dans la figure 5, obtenues avec un mélange synthétique d'alunite et de kaolinite, on voit que de 0 à 1 a lieu la perte de l'eau de la kaolinite, de 1 à 2 — l'élimination des groupes OH^- de l'alunite, de 2 à 3 — l'élimination des groupes OH^- du réseau du kaolinite et, enfin, de 3 à 4 — la désulfuration partielle de l'alunite.

Les alunites étudiées par nous étaient impurifiées seulement par le quartz, qui a varié entre 1 et 50%. Sur le tableau 2 sont portés les résultats comparatifs obtenus à l'aide des analyses chimiques et les méthodes thermiques combinées.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 389–397 (1971)

OXYDES MIXTES AU TITANE. V[1,2]

LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES DES OXYDES $Cr_2O_3.2TiO_2$ et $Cr_2O_3.3TiO_2$

CONST. GH. MACAROVICI et M. BENEA

Chaire de Chimie inorganique, Université Babeş-Bolyai, Cluj, 11, str. Arány Janos
Chaire de Constructions civiles, Institut polytechnique, Cluj, 25, str. Gh. Bariţiu

Reçu le 8 septembre 1970

On détermine les propriétés électriques et magnétiques des oxydes mixtes $Cr_2O_3 \cdot 2\,TiO_2$ et $Cr_2O_3.3TiO_2$, résultant de la calcination thermique des complexes mixtes $[Cr\,Cl(NH_3)_5]\,[TiO\,(C_4H_4O_6)_2]2H_2O$ et $[Cr\,en_3]_2\,[TiO\,(C_2O_4)_2]_3.10\,H_2O$. On déduit de la détermination des moments magnétiques, que, dans le réseau des oxydes mixtes étudiés, il y a des ions du même métal à différents degrés d'oxydation (Cr^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{4+}, Cr^{5+}, Ti^{3+}), ce qui explique également le mécanisme électronique de leur conductibilité. Les résultats de cette étude démontrent qu'à des températures plus élevées, les oxydes mixtes sont semi-conducteurs du type *p*.

Les oxydes mixtes $Cr_2O_3.\,2\,TiO_2$ et $Cr_2O_3.TiO_2$ ont été obtenus par la calcination des complexes mixtes $[CrCl(NH_3)_5][TiO\,(C_4H_4O_6)_2]\,2\,H_2O$ et $[Cr\,en_3]_2[TiO(C_2O_4)_2]_3 \cdot 10H_2O$ dont les résultats ont été communiqués antérieurement.[1,2]

Le présent ouvrage repose sur l'étude des propriétés électriques et magnétiques de ces oxydes mixtes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des échantillons. Les oxydes mixtes de titane et de chrome, obtenus par la décomposition thermique des complexes mixtes plus haut mentionnés, ont été calcinés à 1200° et fragmentés ensuite finement au mortier (le diamètre des granules étant de $<0{,}1$ mm)

---

[1] Const. Gh. Macarovici et M. Benea, IIIe partie, *Bul. Inst. Politehn.* Cluj (sous prese)

[2] Const. Gh. Macarovici et M. Benea, IVe partie, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1970**, 83–89.

La poudre fine obtenue, mélangée de liant de toluène paraffiné, a été pressée dans une matrice cylindrique (diamètre 10 mm, épaisseur 2,3 mm), à la pression de 3000 kg/cm^2.

Pour le frittage, les pastilles ainsi obtenues ont été réchauffées lentement jusqu'à 1380°, température atteinte après 5 heures de chauffage et maintenue durant deux heures (fig. 1). Les échantillons ont été refroidis lentement. La figure 1 représente la courbe de chauffage des pastilles de 20 à 1380°.

Après le frittage, les pastilles n'ont présenté aucune trace de contraction ou de modification géométrique, pouvant être utilisées tant pour la mesure des propriétés électriques, que pour la mesure de la susceptibilité magnétique.

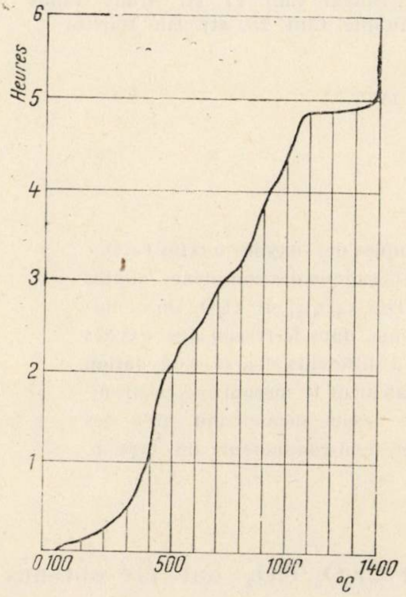


Fig. 1. — Courbe de chauffage des pastilles.

La mesure des propriétés électriques a été effectuée sur des pastilles cylindriques calcinées dont la surface a été recouverte d'une couche mince d'argent à l'aide d'une pâte de type Degussa et réchauffage jusqu'à 400°. La couche d'argent a perms la réalisation de contacts électriques appropriés.

On a procédé à la mesure de la résistance électrique de 20° jusqu'à 800° à l'aide d'un pont RIC — Tesla, la classe de précision 1,5, à échelle entre 0,1 et 10^9 ohms.

Les résultats des mesures obtenues pour le calcul de la conductibilité et des énergies d'activation ont été portés dans le tableau 1 pour $Cr_2O_3.2TiO_2$ et dans le tableau 2 pour $Cr_2O_3.3TiO_2$. La figure 2 représente des diagrammes tracés $\log \sigma$ fonction de $\frac{1}{T}$ des deux oxydes.

Les substances complexes initiales ont été pressées et argentées et, sans les traiter thermiquement, on a effectué la mesure des résistances électriques au moyen du même appareil.

Aucune variation de résistance ($R > 10^9 \Omega$) n'a été enregistré de 20° à 150°, ce qui nous permet de conclure que les complexes mixtes synthétisés sont diélectriques.[3]

On a effectué également des mesures par la méthode voltampermétrique, les résultats obtenus étant les mêmes.

La mesure de la susceptibilité magnétique a été effectuée à l'aide d'une balance de compensation magnétique du type Phylatex, à partir de —168° (azote liquide) jusqu'à 814° (four avec électrodes en silite), le sel Mohr étant employé pour l'étalonnage de l'appareil. Le calcul de la susceptibilité magnétique a tenu également compte du diamagnétisme du creuset de quartz.

La figure 3 indique les variations de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $\chi = f(T)$.

---

[3] A. F. Joffe, «Semiconductorii în fizica modernă», Ier vol., chap. III, Acad. R.P.R., Inst. Româno-Sovietic, 1954 (traduit du russe).

Tableau 1

Variation de la conductibilité électrique avec la température pour l'oxyde $Cr_2O_3.2TiO_2$

N° crt.	T°K	$\frac{1}{T}10^3$	log σ	E (eV)	Obs.
1	473	2,11	8,740	$E_{1-3} = 0,65$	Jusqu'à 200° $R \geqslant 10^9$ Ω
2	493	2,02	7,204		
3	513	1,95	7,845		
4	533	1,88	6,477	$E_{4-8} = 0,59$	
5	553	1,81	6,944		
6	573	1,75	5,342		
7	593	1,69	5,648		
8	613	1,63	5,755		
9	633	1,58	5,919	$E_{9-15}=0,528$	
10	653	1,53	4,000		
11	673	1,49	4,176		
12	693	1,44	4,342		
13	713	1,40	4,431		
14	733	1,36	4,477		
15	753	1,33	4,591		
16	773	1,29	4,672	$E_{16-20} = 0,50$	
17	793	1,26	4,748		
18	813	1,23	4,819		
19	833	1,20	4,886		
20	853	1,17	4,954		
21	873	1,14	3,017	$E_{21-32} = 0,47$	
22	893	1,12	3,071		
23	913	1,09	3,120		
24	933	1,07	3,181		
25	953	1,05	3,250		
26	973	1,03	3,294		
27	993	1,007	3,365		
28	1 013	0,98	3,401		
29	1 033	0,96	3,491		
30	1 053	0,94	3,518		
31	1 073	0,92	3,579		
32	1 093	0,90	3,632		

Tableau 2

Variation de la conductibilité électrique avec la température pour l'oxyde $Cr_2O_3.3TiO_2$

N° crt.	T°K	$\frac{1}{T}10^3$	log σ	E (eV)	Obs.
1	273	3,67	7,176	$E_{1-3} = 0,53$	
2	293	3,41	7,491		
3	313	3,19	7,812		
4	333	3,00	6,041	$E_{4-11} = 0,52$	
5	353	2,83	6,301		
6	373	2,68	6,612		
7	393	2,54	6,886		
8	413	2,42	5,079		
9	433	2,30	5,301		
10	453	2,20	5,435		
11	473	2,11	5,552		
12	493	2,02	5,602	$E_{12-26} = 0,49$	
13	513	1,949	5,637		
14	533	1,876	5,657		
15	553	1,808	5,785		
16	573	1,745	5,963		
17	593	1,686	4,178		
18	613	1,613	4,356		
19	633	1,579	4,584		
20	653	1,531	4,732		
21	673	1,485	4,920		
22	693	1,443	3,117		
23	713	1,402	3,176		
24	733	1,364	3,279		
25	753	1,328	3,322		
26	773	1,293	3,397		
27	793	1,261	3,462	$E_{27-36} = 0,45$	
28	813	1,230	3,518		
29	833	1,200	3,579		
30	853	1,172	3,633		
31	873	1,145	3,689		
32	893	1,119	3,778		
33	913	1,095	3,819		
34	933	1,070	3,851		
35	953	1,049	3,886		
36	973	1,028	3,919		

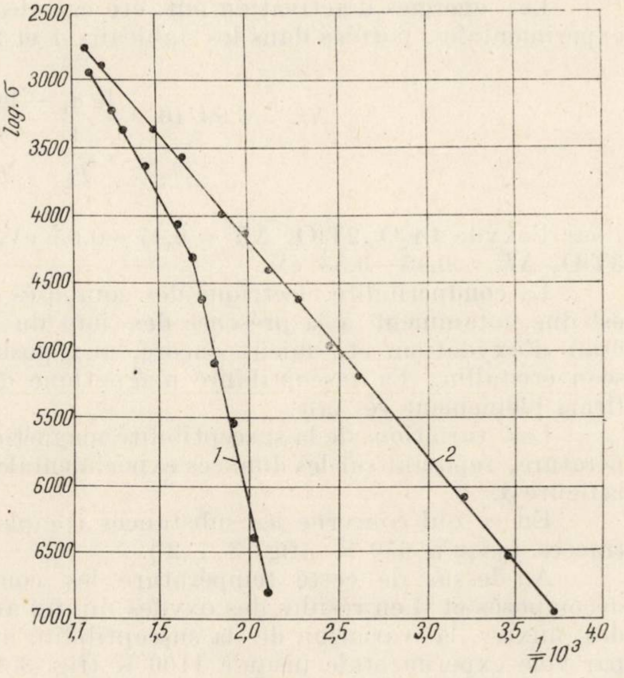


Fig. 2. — Diagrammes tracés $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ des deux oxydes.
1, l'oxyde $Cr_2O_3 . 2TiO_2$;
2, l'oxyde $Cr_2O_3 . 3TiO_2$.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les substances complexes mixtes qui marquent le point de départ des recherches ne présentent aucune variation de la résistance électrique entre les températures de 20 à 150° et de ce fait elles peuvent être considérées comme diélectriques.

En échange, les oxydes mixtes correspondants présentent un comportement électrique intéressant, à savoir : l'oxyde $Cr_2O_3.2TiO_2$ présente à 473°K une très grande résistance ($>10^9\ \Omega\ cm^{-1}$).

Les points de variation de la résistance électrique, entre 473—633°K, représentés par les coordonnées $\log\ \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ s'inscrivent sur une droite brisée, formant ainsi un petit coude (fig. 2 2.1) entre 633°K et 653°K (la température a été marquée de 20° en 20°). Pour ce qui est de l'oxyde $Cr_2O_3.3TiO_2$, les points expérimentaux représentés de la même manière se placent sur une droite continue (fig. 2 2.2).

Au début, la pente de la droite 2 2.1 est plus accentuée que celle de la droite 2 2.2. Mais, la droite de l'oxyde $Cr_2O_3.2TiO_2$ s'écarte bien plus de celle de l'oxyde $Cr_2O_3.3TiO_2$, du fait que la droite 2 2.1 est brisée (de 633°K à 653°K) et la pente devient plus abrupte.

L'allure des deux représentations peut être expliquée par la différence de composition, respectivement du réseau cristallin des deux oxydes.

Les énergies d'activation ont été calculées au moyen des données expérimentales, portées dans les tableaux 1 et 2, en utilisant la relation[4]

$$\Delta E = 1{,}99 \cdot 10^{-4} \frac{\lg \sigma_1 - \lg \sigma_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \tag{1}$$

Pour l'oxyde $Cr_2O_3.2TiO_2$ $\Delta E = 0{,}47-0{,}65$ eV, et pour l'oxyde $Cr_2O_3.3TiO_2$ $\Delta E = 0{,}45-0{,}53$ eV.

La conductibilité électrique des composés des métaux de transition est due notamment à la présence des ions du même métal à différents états d'oxydation, et, mieux encore, aux positions équivalentes au réseau cristallin. La susceptibilité magnétique des composés étudiés confirme pleinement ce fait.

Les variations de la susceptibilité magnétique fonction de la température, reposant sur les données expérimentales, sont représentées dans la figure 3.

En ce qui concerne les substances complexes, ces courbes ont été tracées jusqu'à 650°K (fig. 3 1',2').

Au-dessus de cette température les complexes sont entièrement décomposés et il en résulte des oxydes mixtes amorphes. Quant aux oxydes mixtes, la variation de la susceptibilité magnétique a été observée par voie expérimentale jusqu'à 1100°K (fig. 3 1 et 2). A basses températures (105—195°K), on remarque que les deux complexes, décrivant graphiquement des courbes non linéaires, ne correspondent pas à la loi Curie-Weiss (fig. 3). Au-dessus de 200°K, les variations des susceptibilités magnétiques, conformément à la loi Curie $\left(\chi = \frac{c}{T}\right)$, s'inscrivent sur les droites à différentes pentes. À 633°K environ, la courbe des variations de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $Cr_2O_3.2TiO_2$ (fig. 3 1) se brise, de même que le diagramme de la conductibilité électrique, ce qui confirme les faits plus haut mentionnés.

Le calcul des moments magnétiques effectifs repose sur la susceptibilité magnétique déterminée par voie expérimentale. [5-7]

La susceptibilité magnétique a été calculée suivant la relation (2)

$$\chi = \frac{m_0}{m} \cdot \frac{d}{d_0} \chi_0 \tag{2}$$

où

m_0 = 14,75 mg de sel Mohr au moyen duquel on a étalonné l'appareil;

m = masse de substance étudiée, en mg;

---

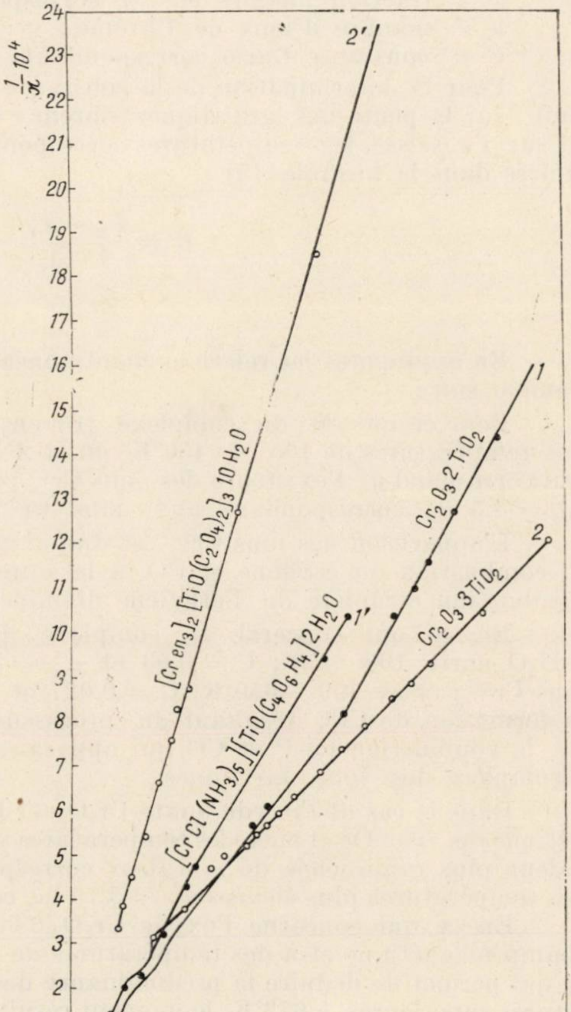
[4] A. Many, R. M. Miron et W. C. Koehler, «Semiconductor surfaces» North Holland, Publ. Comp., Amsterdam, 1965, p. 357.

[5] P. Selvua, « Magnetokhimia », Chap. II, Ed. Acad. Nauk S.S.S.R., Moscou, 1964.

[6] I. Pop, « Magnetismul pămînturilor rare », Ire Partie, Ed. Academiei, Bucarest, 1968.

[7] Pop Olivia, L. Stănescu, I. Pop, Rev. Roumaine Phys., **2**, 157 (1969).

d_0 = 0,705 déplacement enregistré lors de l'étalonnage de l'appareil;



Fiig. 3. — Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

1, l'oxyde $Cr_2O_3.2TiO_2$;
1, le complexe$[CrCl(NH_3)_5][TiO(C_4H_4O_6)_2]\cdot$ $\cdot 2H_2O$;
2, l'oxyde $Cr_2O_3\cdot 3TiO_2$;
2, e complexe $[Cr\,en_3]_2\,[(TiO\,(C_2O_4)_2]_3\cdot$ $10\,H_2O$.

d = déplacement lu sur le micromètre pour la substance étudiée

$$\chi_0 = \frac{9500}{T+1}\,10^{-6}\ \text{u.e.m./g} \tag{3}$$

Le calcul des moments magnétiques effectifs, exprimés en μ_B a été effectué à l'aide de la relation (4)

$$\mu_{\text{ef}} = 2{,}84\sqrt{\frac{M.C}{n.x}}\,\mu_B \tag{4}$$

où

M = masse moléculaire de la substance étudiée;
x = fraction molaire en % correspondant au Chrome;
n = nombre d'ions de Chrome;
C = constante Curie correspondant à χ et T.

Pour la détermination de la constante C on a procédé comme il suit : sur la pente des graphiques obtenus on lit sur l'ordonnée χ_2 et χ_1 et sur l'abscisse, les températures correspondantes T_2 et T_1 étant introduites dans la formule (5)

$$C = \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{\chi_2} - \frac{1}{\chi_1}}. \tag{5}$$

En appliquant les relations mentionnées plus haut, on a calculé μ_{ef} comme suit :

Pour ce qui est du complexe $[\mathrm{Cr\,en_3}]_2[\mathrm{TiO(C_2O_4)_2}]_3\cdot 10\mathrm{H_2O}$ entre les températures de 105° à 450°K on a $C = 0.020$ et $\mu_{ef} = 3.83\mu_B$ ce qui correspond à l'existence des ions $\mathrm{Cr^{3+}}$; de 450 à 650°K, $C = 0{,}027$, $\mu_{ef} = 4{,}5\ \mu_B$ correspondant aux ions $\mathrm{Cr^{2+}}$.

L'apparition des ions $\mathrm{Cr^{2+}}$ est due au processus redox, résultant de la combustion du carbone et CO à la suite de la décomposition et la combustion complète de l'éthylène diamine.

En ce qui concerne le complexe $[\mathrm{Cr\,Cl(NH_3)_5}][\mathrm{TiO(C_4H_4O_6)_2}]\cdot 2\,\mathrm{H_2O}$ entre 100—450°, C = 0,03 et $\mu_{ef} = 3{,}88\ \mu_B$, correspondant aux ions $\mathrm{Cr^{3+}}$; entre 450°—650°K, C = 0,027 et $\mu_{ef} = 4{,}96\ \mu_B$, en raison de la formation de $\mathrm{Cr^{2+}}$ résultant du processus d'oxydo-réduction, du fait de la combustion de C et CO qui apparaissent lors de la décomposition incomplète des ions tartriques.

Dans le cas de l'oxyde mixte $\mathrm{Cr_2O_3.3TiO_2}$ (fig. 3 3.2) en champ magnétique de 7040 Oe et entre les températures de 100—340°K, $\mu_{ef} = 4{,}65\mu_B$ valeur plus rapprochée de la valeur correspondant aux ions $\mathrm{Cr^{2+}}$ et à des températures plus élevées $\mu_{ef} = 3{,}75\ \mu_B$ correspondant aux ions $\mathrm{Cr^{3+}}$.

En ce qui concerne l'oxyde $\mathrm{Cr_2O_3.2TiO_2}$ (fig. 3 3.1) dans le même champ magnétique et à des températures de 100 à 560°K, $\mu_{ef} = 3.56\ \mu_B$, ce qui permet de déduire la prédominance des ions $\mathrm{Cr^{3+}}$, mais aux températures supérieures à 673°K, le moment résultant de la pente de la courbe, est $\mu_{ef} = 1{,}88\ \mu_B$, moment qui correspond à la présence prédominante des ions $\mathrm{Ti^{3+}}$ et $\mathrm{Cr^{5+}}$.

Dans le cas de l'oxyde mixte $\mathrm{Cr_2O_3.2TiO_2}$, en raison des résultats obtenus, on suppose comme probables les transitions à transfert d'électrons suivantes

$$\mathrm{Ti^{4+} + Cr^{3+} \rightleftarrows Ti^{3+} + Cr^{4+}}$$

$$\mathrm{Ti^{4+} + Cr^{4+} \rightleftarrows Ti^{3+} + Cr^{5+}}$$

qui prédominent à côté d'autres possibilités que l'on peut prévoir.

Toutes ces réactions conduisent à un équilibre dans lequel, aux températures élevées, prédominent les ions Ti^{3+} et Cr^{5+} d'où $\mu_{ef} = 1{,}88\mu_B$ pour cet oxyde.

Il convient de remarquer qu'à des températures plus élevées il résulte une composition non stœchiométrique, à déficit d'oxygène et excès d'ions métalliques à différents degrés d'oxydation du même métal, confirmant de ce fait le mécanisme électronique de la conductibilité.

La variation de la conductibilité électrique et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température confère aux oxydes mixtes obtenus et soumis à un traitement thermique à hautes températures des propriétés de semi-conducteurs du type *p*.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 389–397 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 399–409 (1971)

POLAROGRAPHIC REDUCTION OF NIOBIUM IN HYDROCHLORIC ACID-THIOCYANATE MEDIUM INFLUENCE OF SOME FOREIGN CATIONS

SOFIA MARCHIDAN, C. DRĂGULESCU and GH. FACSKO
Centre of Physical Chemistry
str. Galaţi 31, Bucharest, Romania

Received October 28, 1970

The influence of some cations in the polarographic reduction conditions of niobium in HCl-thiocyanate medium with acetone addition is dealt with. The action of iron, titanium, vanadium, molybdenum, tungsten, tantalum and chromium from the 1 : 0.1 to the 1 : 5 = Nb : M ratio is studied in order to establish the interference degree. Titanium, molybdenum and chromium do not interfere. Tantalum does not sensibly modify the niobium wave up to the 1 : 0.5 ratio. Iron, vanadium and especially tungsten cause interferences.

In hydrochloric acid-thiocyanate medium niobium is forming a complex reducible at the dropping mercury electrode.[1,2] The direct proportionality of the niobium concentration to the wave height allows the quantitative determination of this element in the medium under consideration. In order to establish and extend the possibilities of analytical application of the reduction of the niobium-thiocyanate complex, we have studied the action of some anions frequently used in preparing the stable niobium solutions.[3] The subsequent study of the influence of some foreign cations which were expected to be reduced in the respective medium, became imperative. Among the elements which accompany niobium in ores and concentrates or which are usually found in niobium steels and alloys, the most frequently met are : Fe, Ti, V, Mo, W, Ta and Cr.

The present paper aims at studying the behaviour and the influence of the foreign cations with a view to establishing the interference degree on the polarographic reduction of niobium in hydrochloric acid-thiocyanate-acetone medium.

---

[1] S. Marchidan, Gh. Facsko and C. Drăgulescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 635 (1967).

[2] C. Drăgulescu, S. Marchidan and Gh. Facsko, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1501 (1969).

[3] C. Drăgulescu, S. Marchidan and Gh. Facsko, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 737 (1969).

EXPERIMENTAL

Apparatus

We used a Hungarian recording polarograph type OH—101, at the same sensitivity (2×10^{-7}A/mm), compensation and damping in all experiments. For the polarograms we made use of an electrolytical, thermostated cell, external saturated calomel anode and purified nitrogen.

Reagents and solutions

All substances were *p.a.* and Nb_2O_5, TiO_2, WO_3, Ta_2O_5 of spectral purity (Johnson and Mattey). The following solutions were prepared and used:

— fresh $NH_4SCN\sim6$ M solutions with known titre;

— conc. $HCl\sim12$ M with known titre;

— tartaric acid 2 M.

Stock iron, titanium, vanadium, molybdenum, tungsten and tantalum solutions have been prepared like the niobium stock solution by accurately weighing Fe_2O_3, TiO_2, V_2O_5, MoO_3, WO_3 and Ta_2O_5 necessary to the obtainment of the desired metal concentration. The respective oxides were decomposed by melting in a covered quartz crucible with a minimum amount of $K_2S_2O_7$ and the melt was dissolved in tartaric acid 1M. Iron stock solutions with tartaric acid 01 M or H_2SO_4 have been prepared too, and the chromium stock solution has been obtained by dissolving $KCr(SO_4)_2.12H_2O$ in water.

Preparation of samples for polarography

The samples were prepared in volumetric flasks by pipetting of the corresponding stock solutions and of the reagents, all of them with accurately established concentrations. The solutions under study have the following compositions:

$C_{Nb} = 5\times10^{-4}$ M or 2×10^{-3} M; $C_{metal} = 2\times10^{-4}-1\times10^{-2}$M;

$C_{HCl} = 6.0$ M; $C_{acetone} = 20\%$ in vol;

$C_{NH_4SCN} = 0.60$ M; $C_{tartaric\ acid} = 0.2$ M.

The addition of reagents occurred in the following order: stock niobium solution, stock solution of the element whose influence is followed up, tartaric acid, conc. HCl, acetone, NH_4SCN solution and distilled water up to the mark. After thermostating and deaeration of the samples, the polarograms have been recorded in the time interval ranging exactly between 40 and 50 minutes after the addition of complexing agent, at 25°±0.1° in the potential range from —0.20 up to —0.65 Volts. Tartrate solutions without niobium have been prepared in the same way and the polarographic behaviour of each cation separately has been checked in HCl-acetone medium both in the absence and in the presence of thiocyanate. For every cation and concentration ratio under study, several series of polarograms have been recorded, of the same solution and of different solutions with the same composition, and the reproducibility has been checked.

EXPERIMENTAL RESULTS

Under optimum conditions established for the reduction of niobium-tartrate solutions in HCl-thiocyanate medium with acetone addition,[2] we have followed the influence of iron, titanium, vanadium, molybdenum, tungsten, tantalum and chromium in the ratios niobium/metal, ranging from 1/0.1 to 1/5.

Influence of iron

In the potential range and under the conditions required to perform niobium reduction, Fe(III) complexed with thiocyanate does not reduce polarographically. However, the presence of iron modifies the reduction wave of niobium, as seen in table 1, by markedly lowering the height and shifting the half-wave potential towards more negative values at high iron concentrations.

Table 1

Influence of iron on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : Fe $C_{Nb} = 2\times10^{-3}$ M		1 : 0	1 : 0.1	1 : 0.2	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2	1 : 5
Wave height	mm	50.0	49.0	47.9	44.8	40.4	38.8	33.5
	dev. ± %	—	−2.0	−4.2	−10.4	−19.2	−22.4	−33.0
$E_{1/2}$	Volts	−0.435	−0.435	−0.435	−0.435	−0.440	−0.458	−0.501

The decrease in the reduction wave of niobium up to the 1 : 1 ratio occurs proportionally to the iron amount added; subsequently, with the shift of the half-wave potential, the height is decreasing much more slowly.

Influence of titanium

Titanium-tartrate solutions in HCl-thiocyanate medium with acetone addition produce a yellow up to orange-yellow colour, function of the metal amount present. The solutions undergoing polarography do not yield reduction waves when the titanium concentration is situated in the concentration range studied for niobium. The unimportant inflexion obtained in solutions with 2×10^{-3} M — Ti becomes a small reduction wave at a very high Ti concentration i.e. 11.7 mm with $E_{1/2} = -0.530$ Volts at $C_{Ti} = 1\times10^{-2}$ M.

Table 2 shows the influence of titanium additions on the reduction wave of the Nb-thiocyanate complex at two Nb concentrations in the 10^{-3} and respectively 10^{-4} M range.

Up to the 1 : 1 ratio, the titanium addition, for a niobium concentration of 2×10^{-3} M, does not alter the reduction wave of niobium; at concentrations more than equivalent it brings about a small increase in the wave, proportional to the titanium amount added. However, if the niobium, respectively titanium concentration in solution is smaller

Table 2

Influence of titanium on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : Ti		1 : 0	1 : 0.1	1 : 0.2	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2	1 : 5
$C_{Nb} = 2 \times 10^{-3}$ M								
Wave height	mm	49.0	49.0	49.0	48.9	49.0	50.3	52.2
	dev. ± %	—	0	0	− 0.2	0	+2.6	+6.5
$E_{1/2}$	Volts	−0.428	−0.427	−0.430	−0.435	−0.447	−0.464	−0.499
$C_{Nb} = 5 \times 10^{-4}$ M								
Wave height	mm	23.0				23.0	23.1	23.1
	dev. ± %	—				0	+ 0.4	+ 0.4
$E_{1/2}$	Volts	−0.463				−0.475	−0.485	−0.502

(5×10^{-4} M—Nb), titanium does no longer alter the height of the niobium wave event at the ratio Nb : Ti=1 : 5 ; only a shift of $E_{1/2}$ towards more negative values is recorded.

Influence of vanadium

On adding HCl-thiocyanate-acetone to blue vanadium-tartrate solutions, a small polarographic reduction wave occurs, whose height modifies with respect to the V, HCl and thiocyanate concentration. The wave is due to the reduction of complexed vanadium with thiocyanate, since in the absence of the complexing agent this does no longer appear. The height of the vanadium reduction wave in this medium is approximately four times smaller than for niobium. Thus, at a concentration of 2×10^{-3} M—V, a well-defined, reproducible wave has been obtained, of 11.6 mm and for 1×10^{-3} M—V of 7 mm, $E_{1/2}$ being of —0.390 Volts. The data obtained on niobium reduction in the presence of vanadium are listed in table 3.

On vanadium addition, the niobium wave increases proportionally to the amount of vanadium along all the concentration range under study. Neverthless, if traces and small amounts of vanadium do not markedly alter the height, at a 1 : 1 ratio the niobium waves show a 9 per cent increase without modification of the half-wave potential.

Table 3

Influence of vanadium on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : V $C_{Nb} = 2\times10^{-3}$M		1 : 0	1 : 0.1	1 : 0.2	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2	1 : 5
Wave height	mm	49.0	49.5	50.0	51.2	53.4	57.8*)	70.8**)
	dev. ± %	—	+ 1.0	+2.0	+4.5	+ 9.0	+18.0	+ 44.5
$E_{1/2}$	Volts	−0.425	−0.425	−0.423	−0.428	−0.425	−0.429	− 0.435

*) Yellow slightly greenish solution
**) Greenish solution

Influence of molybdenum

Molybdenum produces a red-darkred colour in the medium under study, that becomes even darker in time. This solution does not yield any polarographic reduction wave. The formation of the Mo-thiocyanate complex does not exert any influence on the niobium reduction, as seen in table 4.

Table 4

Influence of molybdenum on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : Mo $C_{Nb} = 2\times10^{-3}$ M		1 : 0	1 : 0.1	1 : 0.2	1 : 0.5	1 : 1	Remarks
Wave height	mm	49.1	49.1*)	49.0*)	49.1**	49.1***)	*) orange solution
	dev. ± %	—	0	−0.2	0	0	**) red-orange solution
$E_{1/2}$	Volts	−0.434	−0.435	−0.440	−0.443	−0.453	***) red solution

The colouration intensifies with the increase in the molybdenum concentration, while at high concentrations the solutions become turbid and are accompanied by acetone separation with subsequent extraction of the niobium and molybdenum complexes formed. Beyond the 1 : 1 ratio, due to the nonhomogeneous medium, no clear polarograms are obtained. At smaller concentrations, the influence of molybdenum may be followed up to the ratio 1 : 5 (table 5).

The presence of molybdenum and the formation of the respective thiocyanate do not modify either the height of the reduction wave of niobium or the half-wave potential.

Table 5

Influence of molybdenum on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : Mo $C_{Nb} = 5 \times 10^{-4}$M		1 : 0	1 : 1	1 : 2	1 : 5	Remarks
Wave	mm	23.0	23.0	23.0	22.9	orange solution starting with ratio 1 : 1
height	dev. ± %	—	0	0	−0.4	
$E_{1/2}$	Volts	−0.463	−0.466	−0.464	−0.464	

Influence of tungsten

Tungsten in HCl-thiocyanate-acetone solution results in a yellow up to yellow-greenish colour and in reduction waves within the same potential range as niobium. The waves height is proportional to the tungsten concentration (as seen in the graph of fig. 1), and depends on the concentration of the thiocyanate and of the hydrochloric acid.

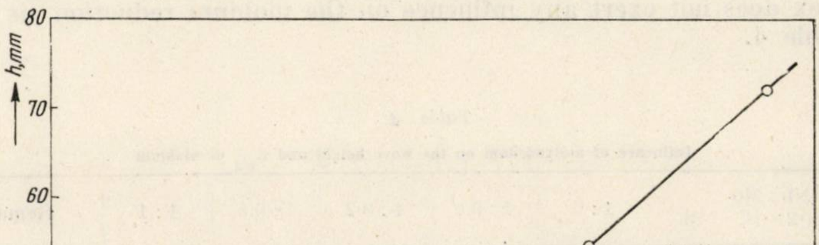


Fig. 1. — Calibration graph for tungsten

$C_{HCl} = 6.0$ M; $C_{NH_4SCN} = 0.60$ M; $C_{acetone} = 20\%$; $C_{tartaric\ acid} = 0.2$ M.

Tungsten-tartrate solutions produce in HC-acetone medium, even in the absence of thiocyanate, polarographic reduction waves. Thus, the solution with 2×10^{-3} M—W, 6M—HCl, 20 % acetone and 0.2 M tartaric acid gives a reduction wave twice less high than in the presence of thiocyanate to a more negative $E_{1/2}$ (−0.740 Volts). The interference of tungsten is highly appreciable and depends on the amount of niobium and tungsten in solution, as it can be seen in table 6.

Table 6

Influence of tungsten on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : W $C_{Nb} = 2\times10^{-3}$ M		1 : 0	1 : 0.1	1 : 0.2	1 : 0.5
Wave	mm	50.0	55.5	61.6	75.5
height	dev. ± %	—	+11.0	+23.2	+51.0
$E_{1/2}$	Volts	−0.433	−0.464	−0.474	−0.488

Starting with ratio 1 : 0.1 the niobium wave greatly increases, namely proportional to the tungsten addition. At a 1 : 0.5 ratio and a Nb $=2\times10^{-3}$ M concentration, the solution becomes turbid and the separation of acetone begins. For further following the effect, smaller amounts of niobium (5×10^{-4} M) have been taken and clear solution and waves up to a 1 : 5 ratio have been obtained (table 7).

Table 7

Influence of tungsten on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : W $C_{Nb} = 5\times10^{-4}$ M		1 : 0	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 5
Wave height	mm	23.0	35.9	48.7	77.9	91.0
	dev. ± %	—	+56.1	+111.7	+238.7	+295.7
$E_{1/2}$	Volts	−0.463	−0.466	−0.473	−0.501	−0.501

The same proportional increment of the niobium wave, within experimental errors, is reported up to the end of the concentration range under consideration. The waves of the Nb + W solutions do not represent the sum of the heights of niobium and tungsten waves separately obtained in the respective medium. However, for the various concentrations and ratios under study, the increment of the niobium wave is proportional to the tungsten addition, with deviations ranging from 0—4 %.

Influence of tantalum

Tantalum-tartrate solutions in HCl-thiocyanate-acetone medium do not yield any polarographic reduction waves and bring about, at higher tantalum concentrations only a certain opalescence that intensifies with the passing of time. The influence of tantalum additions on the niobium wave has been followed and the results are listed in table 8.

Table 8

Influence of tantalum on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : Ta $C_{Nb} = 2 \times 10^{-3}$ M		1 : 0	1 : 0.1	1 : 0.2	1 : 0.5	1 : 1
Wave height	mm	49.9	49.8	49.7	49.5	46.7
	dev. ± %	—	−0.2	−0.4	−0.8	−6.4
$E_{1/2}$	Volts	−0.430	−0.430	−0.430	−0.431	−0.432

Fresh tantalum solutions (0—2 days) result in a very slight lowering of the niobium wave, *i.e.* below 1% for the 1 : 0.5 ratio; afterwards its interference increases without any $E_{1/2}$ change.

We could not reach beyond the 1 : 1 ratio due to the impossibility in obtaining more concentrated tantalum stock solutions in tartaric acid without separation of precipitate. This precipitate does not represent any hydrolysis products of tantalum since it solves easily on heating, but reappears after cooling.

Older tantalum solutions (1—2 weeks), as seen in table 9, sensibly lower the niobium wave. The diminution does not advance proportionally to the tantalum concentration.

To prevent tantalum hydrolysis some experiments have been performed by increasing the concentration of tartaric acid up to 0.5 M; however, the pronounced decrease of the niobium wave in the presence of tantalum appears in every conditions.

Table 9

Influence of tantalum on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : Ta $C_{Nb} = 2 \times 10^{-3}$M		1 : 0	1 : 0.1	1 : 0.2	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2
Wave	mm	49.9	49.3	46.8	44.8	43.3	39.9
height	dev. ± %	—	−1.2	−6.2	−10.2	−13.2	−20.0
$E_{1/2}$	Volts	−0.430	−0.440	−0.445	−0.443	−0.440	−0.440

In a series of experiments stock solutions of niobium and tantalum have been mixed and left together for 24 hours prior to the addition of other reagents. Although under these conditions the waves are nearly as high as those obtained for the niobium solutions, where tantalum is added with the other reagents, the reproducibility of results is poorer.

Influence of chromium

No polarographic wave is given by the Cr(III) solutions in the reduction conditions of the Nb-thiocyanate complex.

Table 10 shows the data obtained on niobium reduction in the presence of chromium.

Table 10

Influence of chromium on the wave height and $E_{1/2}$ of niobium

Nb : Cr $C_{Nb} = 2\times10^{-3}$ M		1 : 0	1 : 0.1	1 : 0.2	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2	1 : 5
Wave	mm	50.1	50.2	50.3	50.1	50.2	50.4	50.1
height	dev. ±	—	+0.2	+0.4	0	+0.2	+0.6	0
$E_{1/2}$	Volts	−0.434	−0.436	−0.433	−0.431	−0.431	−0.445	−0.449

The chromium addition up to the maximum studied ratio of 1 : 5 does not modify the wave height or the half-wave potential and the deviations obtained are within experimental errors.

DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

The analysis of the obtained data, which reflects the behaviour and interference degree of the Fe, Ti, V, Mo, W, Ta and Cr additions, from the Nb/metal ratio of 1 : 0.1 up to 1 : 5, enables to state that a great deal of these metals does not sensibly modify the reduction wave of niobium.

Although iron does not form with thiocyanate any reducible complex, it brings about a decrease of the niobium wave that should be proportional to its concentration up to the 1 : 1 ratio. Higher iron concentrations further modify progressively, but not proportionally, the niobium wave and shifts the half-wave potential towards more negative values. A possible explanation of the niobium wave lowering, in the case of the formation in solution of the Fe(III)-thiocyanate complex, could be the consumption of some complexant amounts, proportional to the iron concentration, since the niobium wave highly depends on the thiocyanate concentration in solution[1,2].

At higher concentrations, titanium does not disturb the polarographic dosage of niobium up to the 1 : 2 ratio, and for some lower amounts up to the 1 : 5 ratio. At very high titanium concentrations the yellow Ti-thiocyanate complex gives a small polarographic reduction wave, proportional to the titanium amount in solution, that becomes perceptible only for a content of about 4×10^{-3} M—Ti. These polarographic waves are due to the polarographic reduction of the Ti-thiocyanate complex, since they appear only in the presence of the thiocyanate. In the absence of thiocyanate, no wave in the potential range under study appears, although reduction waves of titanium in very diluted HCl medium or in acid-tartaric acid media are already known.[4] The yellow-orange Ti complex obtained in the HCl-thiocyanate-acetone solution is rapidly loosing its colour on dilution and, as already seen, shows a much smaller sensitivity than for niobium. The fact is nevertheless known that the formation of Ti(IV)-thiocyanate complexes in acetone-water medium requires the presence of H_2SO_4—HCl mixture in solution, both in order to maintain titanium (IV) in a reactive complexed form that should easily react with thiocyanate and in order to prevent the decomposition of the complex already formed[5]. Thus in the conditions of niobium polarographic reduction, the presence of titanium is not disturbing up to the maximum studied ratio 1 : 5.

Blue vanadium-tartrate solutions suggest the initial existence of vanadium in the valence stage (IV) due to the partial or total reduction of this element with the tartaric acid in acid medium[6]. Vanadium (IV) forms with thiocyanate complexes of the type $M_2^I[VO(SCN)_4]$[7] and the solution undergoing polarography yields, in the same potential range, a reduction wave four times smaller than for the same niobium concentration. The wave is proportional to the vanadium concentration and is due to the reduction of the V-thiocyanate complex since this does no longer appear in the absence of the thiocyanate. This is why for medium or higher vanadium concentrations disturb the dosage of niobium.

The red colour obtained on thiocyanate addition to a Mo-tartrate solution assumes the existence of Mo(V) and this represents the most current colorimetrical dosage of molybdenum. The formation of coloured molybdenum complexes occurs even in absence of the reduction agent; in this case Mo(VI) reduces under the influence of thiocyanate [8] or acetone. This accounts also for the intensification with time of the colour that turns from orange to red. The complex thus formed is extracted by the acetone that separates at high molybdenum concentrations so that the total Nb and Mo concentration in solution cannot exceed a certain limit. The red Mo(V)-thiocyanate complex, most likely of the form $M_2^I[MoO(SCN)_5]$,[9] does not yield any reduction wave; this enables the polarographic dosage of niobium in the presence of molybdenum in the studied medium.

---

[4] I. M. Kolthoff and P. J. Elving "Treatise on Analytical Chemistry" Interscience Publishers, New York-London 1961, Part II, vol. 5, p. 34.

[5] C. E. Crouthamel, B. E. Hjelte and C. E. Johnson, *Analyt. Chem.*, **27**, 507 (1955).

[6] P. Wenger, R. Duckert and Y. Rusconi "Traité de chimie analytique qualitative minérale", Dunod. Paris 1946, pag. 173.

[7] J. Koppel and R. Goldmann, *Z. anorg. Chem.*, **36**, 281 (1903).

[8] J. Minczewski and G. Rozycki, *Chem. Analit.*, **10**, 701 (1965).

[9] A. Rosenhein and M. Koss, *Z. anorg. Chem.*, **49**, 148 (1906).

Tungsten causes the most serious interference. The thiocyanate complex obtained in HCl-thiocyanate-acetone medium yields well-defined and reproducible polarographic reduction waves, within the same potential range as niobium. The height of these waves is proportional to the tungsten amount in solution within the whole concentration range under study. Tungsten-tartrate solutions are the only solutions which, in the absence of the thiocyanate, yield reduction waves, although polarographic reduction in diluted HCl medium or acid-tartaric acid medium are known for the majority of elements under consideration.

Tantalum forms with thiocyanate, in a strong acid medium, complexes of the form $H_2[TaO(SCN)_5]$ which are much less stable than for niobium. [5,10] The colourless complex obtained does not reduce polarographically; the analysis of the data shows that the presence of tantalum is disturbing only to the extend its hydrolysis involves that of niobium. Fresh Nb + Ta solutions may be polarographically analysed for the niobium content, with satisfactory accuracy up to the ratio 1 : 0.5. The increase in the content of tartaric acid, efficient for very small tantalum amounts, is ineffective for concentrations of about 10^{-3} M.

Chromium (III) does not alter the niobium wave and under the established conditions may be allowed up to the maximum ratio 1 : 5.

An examination of the variation of half-wave potential is also, to a certain extent, a verification of our observations. Thus, elements which do not yield reducible thiocyanate do not alter $E_{1/2}$, no matter what is the interference degree (Fe, Ta). At very high metal concentrations a shift of $E_{1/2}$ towards more negative values has been found in all cases. A wave overlap with different $E_{1/2}$ may be easily perceived by the progressive $E_{1/2}$ modification (Ti, W).

Generally, all thiocyantes which are forming, except for the W-thiocyanate, are either nonreducible at the mercury dropping electrode or less stable in solution, and the waves obtained at equivalent concentrations are much smaller than for niobium.

Iron, vanadium and especially tungsten produce interferences in the optimum conditions established with a view to obtaining polarographic reduction waves of niobium in HCl-thiocyanate medium with acetone addition. The determination of niobium is possible only in the presence of titanium, molybdenum, tantalum and chromium. For a niobium content of the order of 10^{-4}—10^{-3} M, these elements, except for tantalum, do not interfere up to a ratio of 1 : 5, which actually represents the maximum concentration of the application, in general, of the polarographical analysis method.

---

[10] I. P. ALIMARIN and R. L. PODVALNAYA, *Zhur. analit. Khim.*, **1**, 30 (1946).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 411–415 (1971)

DÉTERMINATION INDIRECTE DU SOUFRE DES PYRITES PAR TITRAGE FLAMMEPHOTOMÉTRIQUE

C. LITEANU* et C. MANOLIU **

Université de Cluj, Str. Arány Janos 11, Cluj*, Institut PETROCHIM-Ploieşti **

Reçu 12 1er septembre 1970

On donne une nouvelle méthode de dosage du soufre des pyrites. On transforme le soufre en sulfate, on sépare les cations par échange ionique, puis on titre le sulfate par voie flammephotométrique avec du chlorure de calcium. De la courbe linéaire de titrage à point d'intersection, on déduit le volume d'équivalence pour la transformation du sulfate présent en sulfate de calcium.

Dans la pratique de l'analyse flammephotométrique l'addition d'acide sulfurique à une solution de chlorure de calcium a pour résultat une diminution de l'intensité des radiations émises dans la flamme par le calcium.[1-3] Cette dépression de l'émission est proportionnelle au supplément d'acide sulfurique, en devenant constante au moment où l'on atteint un rapport molaire de 1 : 1 pour Ca : SO_4, après quoi toute addition supplémentaire d'acide sulfurique n'apporte pratiquement, aucun changement dans l'intensité des radiations émises. Il en résulte qu'après le passage de toute la quantité de calcium sous forme de sulfate, l'intensité de l'émission reste constante. Comme, pratiquement, on peut mesurer l'intensité initiale d'émission de la solution de chlorure de calcium, en connaissant la concentration en calcium de celle-ci, on peut, en ajoutant une solution d'acide sulfurique, saisir, par des mesurages flammephotométriques, le moment où tout le calcium est passé sous forme de sulfate par le fait que l'intensité mesurée ne diminue plus, en restant constante. Autrement dit, on peut saisir un point d'équivalence. De la réaction connue : $CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\ HCl$, en connaissant la concentration en calcium de la solution, en mesurant la quantité de solution sulfurique jusqu' où l'intensité mesurée de l'émission, après une diminution continue reste constante, on peut trouver la concentration en ions sulfuriques de la solution. On peut ainsi réaliser un dosage indirect de l'ion sulfurique par l'action que celui-ci exerce sur l'intensité de l'émission des radiations de calcium.

---

[1] Y. Yofé et R. Finkelstein, *Analyt. Chim. Acta*, **10**, 166 (1958).
[2] G. L. Baker et L. H. Johnson, *Analyt. Chem.*, **26**, 465 (1954).
[3] J. Malinowski, *Chem. Analyt*, **3**, 549 (1958).

Pratiquement, la détermination de l'ion sulfurique se réalise par titrage flammephotométrique où on mesure la variation de l'intensité des radiations de calcium, en fonction de l'adjonction de solution sulfurique à analyser. On obtient ainsi une courbe de titrage (voir fig. 1)

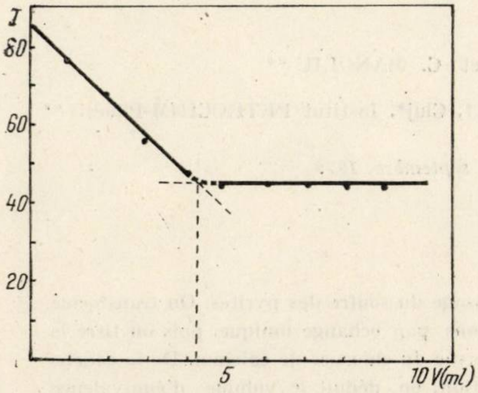


Fig. 1. — Courbe de titrage flammephotométrique du sulfate avec du chlorure de calcium.

comprenant deux branches avant et après le point d'équivalence. Par leur intersection on détermine avec précision le point d'équivalence.

Principe de la détermination : l'échantillon de pyrite est amené en solution par dissolution dans l'eau régale avec un supplément de chlorate de potassium pour oxyder l'ion soufre lié sous forme de sulfure à l'acide sulfurique. Après insolubilisation de la silice, la solution obtenue est passée sur une colonne à échangeur d'ions, de la forme R—H, pour retenir spécialement le fer qui gêne la détermination. La solution obtenue est utilisée au titrage flammephotométrique pour la détermination du soufre.

L'appareillage utilisé : le spectrophotomètre à flamme SP 90 A-UNICAM, muni d'un dispositif automatique pour l'introduction des échantillons SP 92 et un enregistreur SP 22.

Conditions d'enregistrement : longueur d'onde 622 mm, largeur de fente 0,07 mm, sans atténuateur, amplification 4, brûleur d'émission air-acétylène, débit pour l'air = 5 l/mn, débit pour acétylène 800 cm^3/mn, concentration en calcium de la solution de chlorure de calcium = =20 mg%.

Mode de travail : On pèse dans un verre 0,4—1,2 g de pyrite finement passée au mortier d'agate, on la dissout dans 10—15 cm^3 d'eau régale. Si la dissolution ne commence pas immédiatement, on chauffe. Pendant la dissolution on ajoute de temps en temps 0,5—1 cm^3 d'eau oxygéné 30% ou une pointe de couteau de chlorate de potassium. Après dissolution de l'échantillon on évapore la solution à sec et on reprend 1—2 fois avec de l'acide chlorhydrique, en évaporant à sec pour insolubiliser la silice. On reprend avec 1—2 cm^3 d'acide chlorihydrique concentré et 50—100 cm^3 d'eau distillée. On filtre en lavant le résidu sur le filtre à l'eau froide et puis 2—3 fois à l'eau chaude. Le produit filtré obtenu est passé dans une colonne de 10 cm de longueur remplie d'un échangeur d'ions (Allassion) sous la forme R—H. On lave la colonne à l'eau distillée 2 à 3 fois. On évapore les solutions réunies pour réduire le volume jusqu'à environ 25—50 cm^3, après quoi celles-ci sont passées quantitativement dans un balon jaugé de 100 cm^3, en complétant jusqu'au repère à l'eau distillée. La solution ainsi obtenue contient tout le soufre de la pyrite sous forme de sulfate.

Titrage : avec la solution mentionnée, exempte de fer, on effectue le titrage par flammephotométrie. Dans ce but on prépare au moins 11 ballons jaugés de 100 cm^3, on introduit dans chacun 20 mg de Ca sous forme de solution de chlorure de calcium, on y ajoute de l'eau distillée jusqu'à 30—50 cm^3, puis de la solution à analyser on ajoute au moyen d'une burette 0, 1, 2,3,. . .,10 cm^3 dans les ballons jaugés, on complète jusqu'au repère avec de l'eau distillée et on homogénéise. Les solutions ainsi obtenues sont introduites à tour de rôle dans la flamme. On peut utiliser par exemple, 21 ballons jaugés, en y introduisant 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ml de solution de chlorure de calcium. La précision de la détermination augmente avec le nombre des mesurages photométriques.

On porte les données obtenues sur un graphique, comme celui de la figure 1, sur l'ordonnée figurant l'intensité I mesurée et sur l'abscisse le volume V, en cm^3 de solution sulfurique ajoutée dans chaque ballon. Le point d'équivalence peut être déterminé soit graphiquement soit analytiquement, en utilisant la méthode des moindres carrés. [4]. Dans ce but, après avoir tracé la courbe de titrage, on établit l'équation de la première droite, d'avant le point d'équivalence $I = A_0 + A_1 V$ et celle de la droite d'après $I = A_0' + A_1' V$. Le calcul des deux coefficients de l'équation, A_0 et A_1 est effectué au moyen des relations

$$A_0 = \frac{\Sigma V^2 \, \Sigma I - \Sigma \, V \, \Sigma \, VI}{n \Sigma V^2 - (\Sigma V)^2}; \qquad A_1 = \frac{n \Sigma VI - \Sigma V \Sigma I}{n \Sigma V^2 - (\Sigma V)^2};$$

On calcule aussi de la même manière, les valeurs A_0' et A_1'. Comme le point d'équivalence se trouve à l'intersection des deux droites, il sera représenté par le volume d'équivalence qu'on obtient de la relation

$$V_e = \frac{A_0 - A_0'}{A_1' - A_1} \, cm^2$$

RÉSULTATS

A l'analyse d'un échantillon de pyrite par la méthode décrite cidessus, on a obtenu les résultats figurant dans le tableau 1 (le point d'équivalence déterminé par calcul).

Tableau 1

Résultats obtenus pour le dosage du soufre d'une pyrite

g pyrite	*Ve* en cm^3	g/S %	Valeur moyenne %
0,7120	4,28	52,50	
0,5725	5,84	47,86	
0,5220	5,99	51,17	50,45±0,4
0,5321	4,98	50,83	
0,3521	9,38	48,44	
0,5234	5,88	51,91	

---

[4] C. Liteanu et D. Cörmöș, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**. 361 (1965).

Dans le tableau 2 on donne comme exemple la marche d'un titrage.

Tableau 2

Résultats d'un titrage flammephotométrique du sulfate obtenu d'une pyrite

cm^3 sol. pyrite V	Divisions lues *I*	Résultats
0,0	85	$n = 5$; $A_0 = 84,60$
1,0	75	$A_1 = -9,2$
2,0	66	$n' = 6$; $A'_0 = 45,38$
3,0	57	$A'_1 = 0,0285$
4,0	48	
5,0	45	
6,0	45	$V_e = \frac{84,60 - 45,38}{9,17} =$
7,0	46	
8,0	45	$= 4,28$ cm^3
9,0	45	
10,0	45	$R = 4,28$ cm^3

De l'équation de transformation du chlorure de calcium en sulfate de calcium il résulte qu'à 20 mg de Ca correspondent 15 mg de soufre. Or, comme le volume d'équivalence trouvé correspond à la valeur de 4,28 cm^3, il résulte que dans ce volume on retrouve les 16 mg de soufre. Pour trouver la quantité de soufre dans l'échantillon on utilise la relation : gS % = 160 /(a. V_e), où „a'' représente la quantité pesée de l'échantillon. Dans le cas du titrage indiqué dans le tableau 2, „a'' a la valeur de 0,7120 g, ce qui correspond à une concentration trouvée en soufre de 52,5 g %. Le calcul a été effectué de la même manière que pour les cinq échantillons analysés et donnés dans le tableau. Il convient que le point d'équivalence dans un pareil titrage soit aux environs des valeurs de 4—6 cm^3. Il résulte donc que pour une pyrite ayant un contenu d'environ 50 g de S %, il est avantageux de peser un échantillon d'environ 0,5 g. Dans les conditions de travail, on peut déterminer des échantillons d'une concentration minimum de 25 g S %, en utilisant des échantillons ayant un poids d'environ 1,0 g. Dans le cas des échantilllons à une teneur plus faible en soufre, le titrage doit être effectué avec des solutions plus diluées en calcium de 15 ou 10 mg de Ca %, en augmentant le degré d'amplification de l'appareil enregistreur. On peut analyser de cette manière même des échantillons ayant un contenu d'à peine 10 g S %. Il n'est pas indiqué de travailler avec des solutions plus diluées que 10 mg Ca %, car on n'obtient plus de résultats satisfaisants. Dans le tableau 3 nous donnons les résultats comparatifs de l'analyse de certains échantillons de pyrite aussi bien par titrage flammephotométrique, que par précipitation avec du chlorure de baryum (gravimétriquement).

Tableau 3

Résultats obtenus pour le dosage du soufre de quelques pyrites

Sg % trouvé par titrage	S g % trouvé par gravimétrie	Différence %
51,27	51,89	−0,62
47,35	46,98	+0,37
50,21	50,69	−0,48
50,11	49,23	+0,88

De l'analyse d'un échantillon étalon d'un minéral de sulfure de zinc et de cuivre, on a obtenu le résultat suivant :

1) Contenu en soufre de l'étalon : 39,39 g%;

2) Contenu en soufre trouvé par titrage flammephotométrique : 40,07 g%;

3) Contenu en soufre trouvé par voie gravimétrique : 40,12%.

La composition de l'échantillon étalon de minerai a été la suivante : 31,25% Fe, 11,39% SiO_2, 39,39% S, 0,16% CaO, 0,06% MgO, 4,48% Cu, 9,63% Zn et 0,03% Cd.

CONCLUSIONS

Les résultats mentionnés indiquent que la méthode donnée ci-dessus est applicable aux pyrites pour la détermination du soufre total, présentant un avantage net sur la méthode classique de dosage de l'ion sulfurique par précipitation comme sulfate de baryum. Une série d'opérations de précipitation, filtration, séchage, calcination, pesée, etc. sont éliminées, opérations qui outre le temps, d'environ cinq fois plus long qu'elles requièrent, sont susceptibles d'un nombre plus grand d'erreurs.

La séparation du fer est nécessaire, parce que celui-ci empêche le titrage, le sulfate de fer étant plus stable dans la flamme que le sulfate de calcium.

Tableau 5

Résultats obtenus pour le dosage du soufre
de [illegible]

S % trouvé par titrage	S % trouvé par gravimétrie	Différence
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

De l'analyse d'un concentré obtenu d'un minerai de sulfure de zinc et de cuivre, on a trouvé le résultat suivant :

1) Le soufre en sulfure de l'échantillon : [illegible] %;

2) Le soufre en sulfate trouvé par titrage [illegible] : [illegible] %;

3) Le soufre total trouvé par voie gravimétrique : 20,12 %.
La composition de l'échantillon de minerai a été la suivante : 31,35 % S, 11,89 % SiO₂, 30,10 % Fe, 0,16 % CaO, [illegible] % MgO, 4,43 % Cu, 0,07 % Zn et 0,03 % Cd.

CONCLUSIONS

Les résultats mentionnés indiquent que la méthode donnée ci-dessus est applicable aux pyrites pour la détermination du soufre total, présentant un avantage net sur la méthode classique de dosage de l'ion sulfate précipité comme sulfate de baryum. Une série d'opérations de précipitation, filtration, séchage, calcination, pesée, ont été éliminées, opérations qui, outre le temps d'environ deux fois plus long qu'elles requièrent, sont susceptibles d'un nombre plus grand d'erreurs.

L'élimination du fer est nécessaire, parce que celui-ci [illegible] le sulfate de fer étant plus stable dans la flamme que le sulfate de calcium.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 417–426 (1971)

EQUATIONS OF THE POLAROGRAPHIC WAVES OF SIMPLE OR COMPLEXED METAL IONS. V[1]

THE SYSTEM $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$

M. E. MACOVSCHI

Institute of Physical Chemistry, str. Galați 31, Bucharest, Romania

Received October 27, 1970

Based on the data found in the literature, the conditions under which distorted polarographic waves can appear in the system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$ are stipulated and these waves calculated. The theoretical calculus is in good agreement with the experimental data. The possibility of checking and improving by means of polarography the values of the stability constants of the complexes, polarographically determined, is shown. The calculus presented showed that the constants of the complexes in the system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$ (in $NaClO_3$ 2 M) have the values $\beta_1 = 1.3 \times 10^{-3}$; $\beta_2 = 1.3 \times 10^{-5}$; $\beta_3 = 5.9 \times 10^{-7}$.

INTRODUCTION

In previous papers [1–4] we presented the bases of a theory concerning the distortion of the polarographic waves due to the complexing of the metal ion studied. Prior to the carrying on of any new theoretical development it is necessary to give an experimental support to the equations that till now have been inferred only theoretically. With this end in view, we shall present the results obtained by applying the theory to the system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$.

The notations used are the same as in the previous works.[1–4]

THEORETICAL CONSIDERATIONS

We showed [1] that when a metal ion forms with a nonhydrolysable ligand a complex series, the equation of the polarographic wave is:

$$E = E^{M}_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{i}{i_a - i} \sum_{0}^{q_m} \frac{h_{MX_q} f_M \psi^q}{h_M f_{MX_q} \beta_q} \right] \tag{1}$$

---

[1] Part IV: M. E. Macovschi, *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 393 (1969).

[2] M. E. Macovschi, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 457 (1968).

[3] M. E. Macovschi, *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 47 (1968).

[4] M. E. Macovschi, *J. Electroanal. Chem.*, **19**, 219 (1968).

where ψ is the solution of the equation:

$$\begin{aligned}\Psi_q = {} & \frac{h_{MX_q} f_M}{h_M f_{MX_q} \beta_{q_m} f_X} \psi^{q_m+1} + \sum_{q=0}^{q_m} \left(q \frac{i_d - i}{nFh_X} - C_X - \right. \\ & \left. - \sum_{p=1}^{q_m} p \frac{h_{MX_p}}{h_X} C_{MX_p} + \frac{\beta_q h_{MX_{q-1}} f_{MX_q}}{\beta_{q-1} h_{MX_q} f_{MX_{q-1}} f_X} \right) \frac{h_{MX_q} f_M}{h_M f_{MX_q} \beta_q} \psi^q - \\ & - C_X - \sum_{p=1}^{q_m} p \frac{h_{MX_p}}{h_X} C_{MX_p} = 0 \end{aligned} \tag{2}$$

We showed also that[1] for the polarographic wave to be distorted it is necessary that at least the value of one coefficient in eqn (2) depends on the current and that it is equivalent with the fulfilment of both relations (written for all "h" equals and all "f" $= 1$):

$$q\,(i_d - i)\,/nFh \text{ comparable or } \gg C_X^{\text{tot}} \tag{3a}$$

$$q\,(i_d - i)\,/nFh \text{ comparable or } \gg \beta_q/\beta_{q-1} \tag{3b}$$

Let us analyse the conditions under which these relations are fulfilled for the system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$. Taking into account[1] that:

$$i_d\,/nFh \approx C_M^{\text{tot}} \tag{4}$$

and considering $q = 2$ and $i_d - i = 0.5 \text{ x } i_d$, it results:

$$q\,(i_d - i)/\,nFh \approx C_M^{\text{tot}} \tag{5}$$

Therefore relations (3) becomes:

$$C_M^{\text{tot}} \text{ comparable or } \gg C_X^{\text{tot}} \tag{6a}$$

$$C_M^{\text{tot}} \text{ comparable or } \gg \beta_q/\beta_{q-1} \tag{6b}$$

Relation (6a) is easily accomplished if the value of the ratio $C_X^{\text{tot}}/C_M^{\text{tot}}$ is chosen near the unit. In the experimental determinations on the system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$ this ratio will be in the range $0.2 \div 10$.

The value of C_M^{tot} is conditioned by the value of the ratio between the dissociation constants — relation (6b). It is known that in the system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$ the complex series $[Cd\,(S_2O_3)_1]^0$, $[Cd\,(S_2O_3)_2]^{2-}$ and $[Cd(S_2O_3)_3]^{4-}$ is formed, with the dissociation constants from table 1. Taking into account the average values of the constants we have:

$$\beta_3/\beta_2 = 3.39 \times 10^{-2}; \quad \beta_2/\beta_1 = 0.94 \times 10^{-2}; \quad \beta_1/1 = 1.37 \times 10^{-3} \tag{7}$$

Table 1

Values of β constants for system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$ found in the literature. Values marked by "*" were not taken into account in calculating the average values

Author	Method	β_1	β_2	β_3
Stromberg and Bykow[5] 1949	polarog.	—	—	4.7×10^{-7}
Denney and Monk[6] 1951	solub.	$^*1.2\times10^{-4}$	$^*3.6\times10^{-7}$	—
Novakovskii and Ryazantseva[7] 1954	solub.	—	—	$^*1.4\times10^{-8}$
Yatsimirskii[8] 1956	photocol.	1.3×10^{-3}	—	—
Yatsimirskii and Gus'kova[9] 1957	mixture heat	1.9×10^{-3}	5.7×10^{-6}	4.7×10^{-7}
Davis[10] 1958	polarog.	—	—	$^*5\times10^{-6}$
Pryszewska[11] 1959	polarog.	7.1×10^{-4}	1.3×10^{-5}	8.9×10^{-7}
Migal, Grinberg and Tur'yan[12] 1959	polarog.	1.6×10^{-3}	2×10^{-5}	2×10^{-7}
a verage value		1.37×10^{-3}	1.29×10^{-5}	5.06×10^{-7}

According to (6b) and (7) we chose $C^{tot}_{Cd^{2+}} = 5\times10^{-2}$ M : for a smaller value of the C^{tot}_M, the phenomenon would not be so evident ; for a higher value C^{tot}_X, would reach quickly the saturation.

Therefore choosing $C^{tot}_{Cd^{2+}} = 5\times10^{-2}$ M and increasing the ratio $C^{tot}_{S_2O_3^{2-}}/C^{tot}_{Cd^{2+}}$ from 0.2 to 10, a progressive distortion of the polarographic waves (a decrease of the slope accompanied by the wave assymmetry against the half-wave potential) followed by a return to the usual shape when the ratio $C^{tot}_{S_2O_3^{2-}}/C^{tot}_{Cd^{2+}}$ increases (arriving to Lingane approximation[2]) is expected.

EXPERIMENTAL

The block-diagram of the equipment for recording the polarographic waves is presented in figure 1. Although precautions were taken, a residual resistance of 24.1 ohms still remained between the connection point of the DME to the potentiostat and the end of the Luggin capillary. This resistance due to the mercury column in the capillary and to the solution between DME and the end of Luggin capillary, was considered in the calculus presented. As counter-electrode a platinum net surrounding the DME was used.

---

[5] A. G. STROMBERG and I. E. BYKOW, *Zhur. obshchei Khim.*, **19**, 245 (1949).

[6] T. O. DENNEY and C. B. MONK, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 992 (1951).

[7] M. S. NOVAKOVSKII and A. P. RYAZANTSEVA, *Uchenye Zap. Khar'kov. Univ.*, **54**, 227 (1954).

[8] K. B. YATSIMIRSKII, *Zhur. Analyt. Khim.*, **10**, 344 (1956).

[9] K. B. YATSIMIRSKII and L. V. GUS'KOVA, *Zhur. neorg. Khim.*, **2**, 2039 (1957).

[10] D. G. DAVIS, *Analyt. Chem.*, **30**, 1729 (1958).

[11] M. PRYSZEWSKA, *Roczniki Chem.*, **33**, 755 (1959).

[12] P.K. MIGAL, N. KH. GRINBERG and YA. I. TUR'YAN, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 1844 (1959).

The working cell, mercury and the reference electrode were kept at a constant temperature of 27.0±0.1°.

The supporting electrolyte was $NaClO_3$ 2 M; for preparing $Na_2S_2O_3$ and $Cd(NO_3)_2$ solutions, $NaClO_3$ 2 M instead of distilled water was used. Gelatin was used as maximum supressor, with a final concentration in the working solution of 0.01 %.

As the Cd^{2+} concentration was high, no compensation of the capacitor current was necessary.

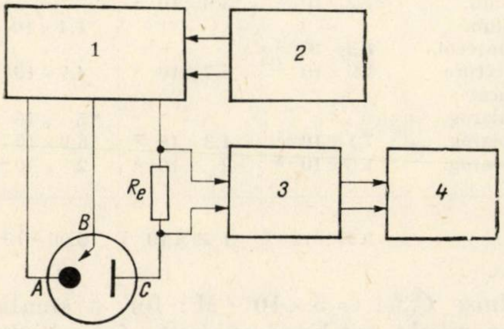


Fig. 1. — Block-diagram of the equipment for recording polarographic waves.

1, potentiostat; *2*, pilot-tension; *3*, oscillation-dumping; *4*, recorder; *A*, D.M.E., *B*, reference electrode (S.C.E.), *C*, counterelectrode.

RESULTS AND DISCUSSIONS

1. *Checking-up of* $S_2O_3^{2-}$ *ion as a nonhydrolisable ligand*

As equation (2) is valid only in the case of a nonhydrolisable ligand, the fact that $S_2O_3^{2-}$ ion behaves as a nonhydrolisable ion must be shown. To this end, the half-wave potential of the Cd^{2+} in the presence of a $S_2O_3^{2-}$ constant concentration was determined, at different pH values; the pH was carried out by adding NaOH 0.1 N or HNO_3 0.1 N. All solutions finally contained 2×10^{-3} M Cd^{2+}, 2×10^{-1} M $S_2O_3^{2-}$, 2 M $NaClO_3$ and 0.01 % gelatin.

If the ion $S_2O_3^{2-}$ behaves like a hydrolisable ligand, then for $q = 2$, $E_{1/2}$ must vary as a function of pH, by about 60 mV/pH unit.[3] (As $C_{S_2O_3^{2-}} \gg C_{Cd^{2+}}$ non-buffering of the solution brings no consequences[4]). But as shown in figure 2, where the experimental results are presented, $E_{1/2}$ does not vary with the pH. The values different from −679 mV (SCE)

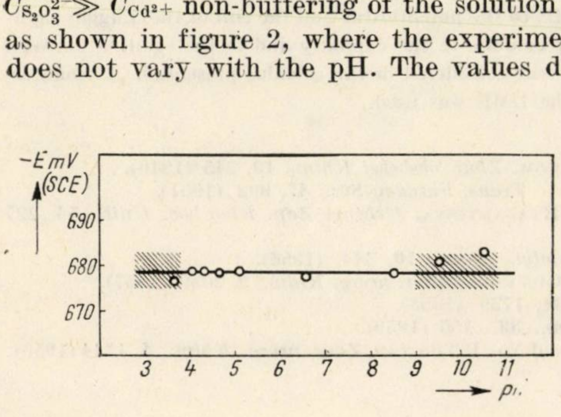


Fig. 2. — Dependence of the Cd^{2+} half-wave potential on the pH, in the presence of $S_2O_3^{2-}$. ($C_{Cd^{2+}} = 2 \times 10^{-3}$ M, $C_{S_2O_3^{2-}} = 2 \times 10^{-1}$M).

that appear at pH<3.8 or pH>9.0, cannot be considered, as at these pH-values the solution is turbid (the hatched areas in figure 2).

From the facts presented above it results that the $S_2O_3^{2-}$ ion acts as a non-hydrolisable ligand.

2. *Distorted polarographic waves in the system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$*

In figure 3 the polarographic waves obtained with a series of 5×10^{-2} M Cd^{2+} in the presence of various $S_2O_3^{2-}$ concentrations are presented. As anticipated, a progressive distortion of the waves occurs (waves 2–4) followed by a return to the normal shape (curves 6–7). It is clearly seen that the waves are no more symmetrical as compared to the half-wave potential (wave 5 is only apparently symmetrical) and that their slope does not correspond any more to the number of electrons changed on the electrode (waves 4–6). Along with the $C^{tot}_{Cd^{2+}}/C^{tot}_{S_2O_3^{2-}}$ ratio increasing, when Lingane approximations are to be reached, the above phenomenon nearly disappears (wave 7).

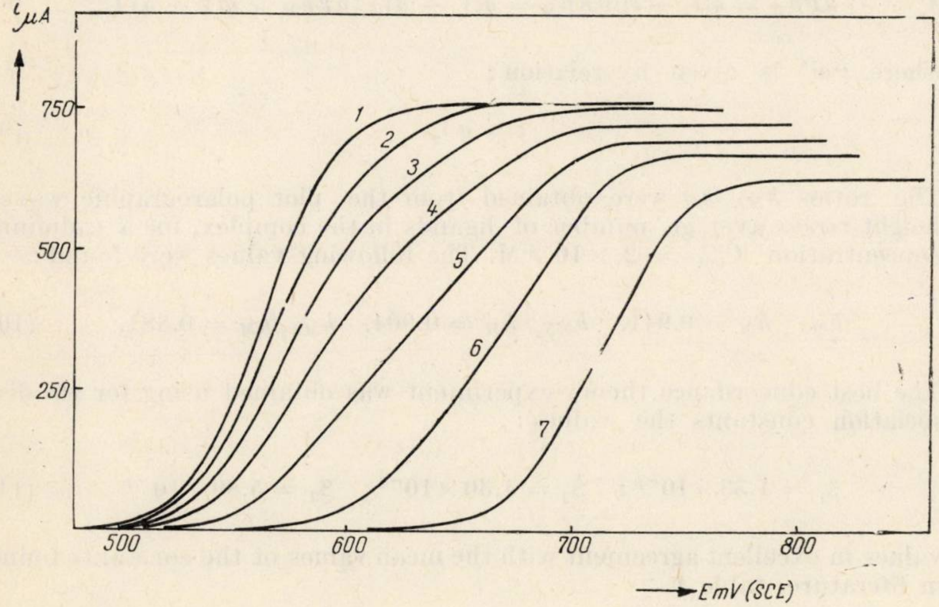


Fig. 3. — Polarographic waves — non-corrected for the resistance $R_{Hg} + R_{sol}$ — obtained in the system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$. $C^{tot}_{Cd^{2+}} = 5\times10^{-2}$M, $NaClO_3$ 2 M, gelatin 0.01 %.

1, $C^{tot}_{S_2O_3^{2-}}$ = 0; 2, 1.0×10^{-2} M; 3, 2.5×10^{-2} M; 4, 5.0×10^{-2} M; 5, 1.0×10^{-1} M; 6, 2.0×10^{-1}M; 7, 5.0×10^{-1}.

3. *Theoretical calculus of the distorted polarographic waves in the system* $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$

In order to calculate theoretically the polarographic waves presented in figure 3, a series of equations (2) must be solved for each concentration ratio, one for each value of the current; potential E, corresponding to the chosen current, is given by equation (1) in which ψ is the root of the respective (2) equation.

In the calculus presented further, the two following approximations were made:

$$\text{i)}\ f_X = f_M = f_{MX_1} = \ldots = f_{MX_3} = 1$$

$$\text{ii)}\ h_X = h_M$$

Therefore

$$(i_d - i)/nFh_X = q(i_d - i)/nFh_M = q(1-a)\, i_d/nFh_M = q(1-a)\, C_M^{\text{tot}} \tag{8}$$

where "a" is given by relation:

$$i = a\, i_d \tag{9}$$

The ratios h_{MX_q}/h_M were obtained from the plot polarographic waves height *versus* average number of ligands in the complex, for a cadmium concentration $C_{\text{Cd}^{2+}}^{\text{tot}} = 2 \times 10^{-4}$ M. The following values were found:

$$h_{MX}/h_M = 0.941. \quad h_{MX_2}/h_M = 0.904. \quad h_{MX_3}/h_M = 0.881. \tag{10}$$

The best concordance theory-experiment was obtained using for the dissociation constants the values:

$$\beta_1 = 1.33 \times 10^{-3}; \quad \beta_2 = 1.30 \times 10^{-5}; \quad \beta_3 = 5.89 \times 10^{-7} \tag{11}$$

values in excellent agreement with the mean values of the constants found in literature, table 1.

Using the system:

$$\left\{\begin{aligned} C_X^{\text{tot}} &= C_X + \sum_0^3 q\, C_{MX_q} \\ C_M^{\text{tot}} &= \sum_0^3 C_{MX_q} \\ \beta_q &= C_M C_X^q / C_{MX_q} (1 \leqslant q \leqslant 3) \end{aligned}\right. \tag{12}$$

and the constants (11), the concentrations of different ion species in the solution were calculated (table 2); taking into account also the ratios — (10) — of constants "h", the values for the expression:

$$C_X + \sum_{p=1}^{3} p \, (h_{MX_p}/h_M) \, C_{MX_p} \qquad (13)$$

that appear in equation (2), were calculated.

Equations (2) for each ratio $C^{\text{tot}}_{S_2O_3^{2-}}/C^{\text{tot}}_{Cd^{2+}}$ and each current value is formed by using: expression (13) values from table 2, the dissociation constants (11), the constants "h" ratios (10) and relation (8). As an example we give in table 3 the calculus of the polarographic wave for $C^{\text{tot}}_{S_2O_3^{2-}}/C^{\text{tot}}_{Cd^{2+}}=1$. In table 3 are also presented the values of the potential experimentally obtained; a very good agreement between the theoretical and experimental results can be observed, as well as in figure 4, where the continuous waves are those experimentally determined (with the correction for $R_{Hg}+R_{\text{solution}}$) and the points are calculated.

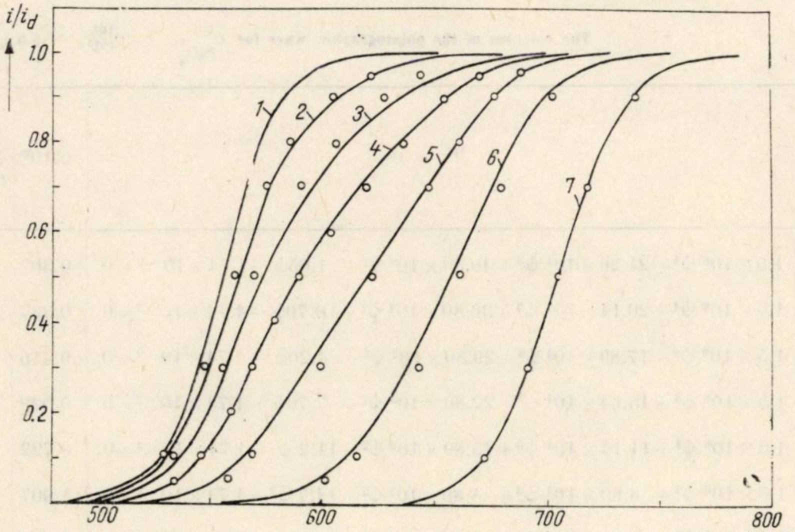


Fig. 4. — Comparison between the theoretical calculus and the experimental data. The continuous lines for the waves are experimentally obtained and corrected for $R_{Hg}+R_{sol}$; the points — ○ — are theoretically calculated. The concentrations of the $S_2O_3^{2-}$ ion are the same as in figure 3.

Table

Concentrations in the bulk solution of the various ionic species and the

$C^{\mathrm{tot}}_{\mathrm{S_2O_3^{2-}}}/C^{\mathrm{tot}}_{\mathrm{Cd^{2+}}}$	$C^{\mathrm{tot}}_{\mathrm{S_2O_3^{2-}}}$	$C_{\mathrm{S_2O_3^{2-}}}$	$C_{\mathrm{Cd^{2+}}}$
0.2	1.0×10^{-2}	3.00×10^{-4}	405.9×10^{-4}
0.5	2.5×10^{-2}	9.52×10^{-4}	280.1×10^{-4}
1.0	5.0×10^{-2}	2.97×10^{-3}	128.6×10^{-4}
2.0	1.0×10^{-1}	1.35×10^{-2}	17.1×10^{-4}
4.0	2.0×10^{-1}	7.32×10^{-2}	0.4×10^{-4}
10.0	5.0×10^{-1}	3.55×10^{-1}	0.6×10^{-6}

Table

The calculus of the polarographic wave for $C^{\mathrm{tot}}_{\mathrm{S_2O_3^{2-}}} = C^{\mathrm{tot}}_{\mathrm{Cd^{2+}}} = 5.0\times10^{-2}$ M and

$\frac{i}{i_d-i}$	$\Psi_3=0$	$\psi.10^2$	$\sum_0^3 \frac{h_{MX_q}\psi_q}{h_M\beta_q}$
0.05	$1.5\times10^6\,\psi^4+21.26\times10^4\,\psi^3+40.30\times10^2\,\psi^2+\ 1.05\psi-4.74\times10^{-2}=0$	0.307	3.852
0.1	$1.5\times10^6\,\psi^4+20.14\times10^4\,\psi^3+36.80\times10^2\,\psi^2-\ 0.70\psi-4.74\times10^{-2}=0$	0.337	4.211
0.2	$1.5\times10^6\,\psi^4+17.89\times10^4\,\psi^3+29.80\times10^2\,\psi^2-\ 4.20\psi-4.74\times10^{-2}=0$	0.416	5.232
0.3	$1.5\times10^6\,\psi^4+15.64\times10^4\,\psi^3+22.80\times10^2\,\psi^2-\ 7.70\psi-4.74\times10^{-2}=0$	0.529	6.884
0.4	$1.5\times10^6\,\psi^4+11.14\times10^4\,\psi^3+15.80\times10^2\,\psi^2-11.2\,\psi-4.74\times10^{-2}=0$	0.722	10.27
0.5	$1.5\times10^6\,\psi^4+\ 8.89\times10^4\,\psi^3+\ 8.80\times10^2\,\psi^2-14.7\,\psi-4.74\times10^{-2}=0$	1.007	16.68
0.6	$1.5\times10^6\,\psi^4+\ 6.64\times10^4\,\psi^3+\ 1.80\times10^2\,\psi^2-18.2\,\psi-4.74\times10^{-2}=0$	1.460	30.81
0.7	$1.5\times10^6\,\psi^4+\ 4.39\times10^4\,\psi^3-\ 5.20\times10^2\,\psi^2-21.7\,\psi-4.74\times10^{-2}=0$	2.148	63.81
0.8	$1.5\times10^6\,\psi^4+\ 2.14\times10^4\,\psi^3-12.20\times10^2\,\psi^2-25.2\,\psi-4.74\times10^{-2}=0$	3.085	133.3
0.9	$1.5\times10^6\,\psi^4-\ 0.11\times10^4\,\psi^3-19.20\times10^2\,\psi^2-28.7\,\psi-4.74\times10^{-2}=0$	4.230	269.4
0.95	$1.5\times10^6\,\psi^4-\ 1.24\times10^4\,\psi^3-22.70\times10^2\,\psi^2-30.5\,\psi-4.74\times10^{-2}=0$	4.844	369.7

2

expression (13) values, for different ratios $C^{\mathrm{tot}}_{S_2O_3^{2-}}/C^{\mathrm{tot}}_{Cd^{2+}}$

$C_{[Cd(S_2O_3)_1]^0}$	$C_{[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}}$	$C_{[Cd(S_2O_3)_3]^{4-}}$	$C_X + \sum_{p=1}^{3} p \cdot \frac{h_{MX_p}}{h_M} C_{MX_p}$
91.4×10^{-4}	2.81×10^{-4}	0.02×10^{-4}	0.941×10^{-2}
200.1×10^{-4}	19.61×10^{-4}	$0.43\times10_{-}^{4}$	2.343×10^{-2}
286.5×10^{-4}	87.34×10^{-4}	5.75×10^{-4}	4.743×10^{-2}
172.6×10^{-4}	239.2×10^{-4}	71.31×10^{-4}	9.185×10^{-2}
24.2×10^{-4}	181.6×10^{-4}	239.51×10^{-4}	18.591×10^{-2}
1.6×10^{-4}	56.7×10^{-4}	444.62×10^{-4}	48.306×10^{-2}

3

the comparison of the theoretical data with the experimental results

$\lg \sum_0^3$	$29.7\cdot\lg\sum_0^3$ (mV)	$29.7\cdot\lg\frac{i}{i_d - i}$ (mV)	$-E_{\mathrm{calc.}}$ (mV) ($E^{Cd^{2+}}_{1/2} = -554.2$)	$-E_{\mathrm{exp.}}$ (mV)	i (μA)	$\Delta U = 27.2\cdot i$ (mV)	$-E_{\mathrm{exp.}}$ corrected (mV)	ΔE (mV) ($E_{\mathrm{calc.}} - E_{\mathrm{exp.}}$)
0.586	17.4	−38.0	533.6	536.0	37	0.9	535.1	−1.5
0.624	18.5	−28.3	544.4	547.4	71	1.7	545.7	−1.3
0.719	21.3	−17.9	557.6	561.9	145	3.5	558.4	−0.8
0.838	24.9	−10.6	568.5	573.2	216	5.2	568.0	+0.5
1.011	30.0	− 5.2	579.0	584.3	290	7.0	577.3	+1.7
1.222	36.3	0	590.5	597.2	361	8.7	588.5	+2.0
1.489	44.2	+ 5.2	603.6	610.8	435	10.5	600.3	+3.3
1.801	53.5	+10.2	618.3	627.8	506	12.2	615.6	+2.7
2.125	63.1	+17.9	635.2	647.2	580	14.0	633.2	+2.0
2.430	72.2	+28.3	654.7	670.8	651	15.7	655.1	+0.4
2.568	76.3	+38.0	668.5	685.5	688	16.6	668.9	−0.4

CONCLUSIONS

From the above, the following conclusions may be drawn:

a) the theory previously presented is experimentally well checked; this fact argues for its further development.

b) for the first time we have the possibility of checking and improving the values of the stability constants, which had been polarographically determined.

The values of constants $\beta_1 \ldots \beta_{q_m}$, easily but imprecisely determined under the conditions of Lingane approximation (DeFord and Hume method [13]) are considered only as orientation values in choosing the values combination $\beta_1 \ldots \beta_{q_m}$ that lead (when distortion of the polarographic waves occur) to the best concordance between calculus and experiment.

The simultaneous variation of the position as well as the shape of the polarographic waves allow the more precise determination of the constants β. As the values can be checked many times (the waves distortion varies as a function of the experimental conditions chosen) the accuracy is increased.

c) the logarithmic analysis of the polarographic waves can be used in describing the processes that occur at the electrode only if no complex is formed in the solution or if one of the following conditions:

$$C_M^{\text{tot}} \ll C_X^{\text{tot}} \text{ (Lingane approximation)}$$

or:

$$q\, C_M^{\text{tot}} \ll \beta_q/\beta_{q-1} \quad (\text{for } 1 \leqslant q \leqslant q_m)$$

are fulfilled.

d) from the calculus presented in this work it results that for the system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$ (in $NaClO_3$ 2 M) the following values of the dissociation constants can be taken into consideration:

$$\beta_1 = 1.3 \times 10^{-3}; \quad \beta_2 = 1.3 \times 10^{-5}; \quad \beta_3 = 5.9 \times 10^{-7}.$$

---

[13] D. D. DeFord and N. D. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5321 (1951).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 427–432 (1971)

ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION DE L'ESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE PROPYLIQUE (EMP) AVEC TRIÉTHYLAMINE (TEA)

CR. SIMIONESCU et KIM TAL HEN

Institut Polytechnique, Jassy, 11, Calea 23 August

Reçu le 6 octobre 1970

Il s'agit dans ce travail de certains aspects concernant la réaction de polymérisation de l'ester méthylique de l'acide propylique (EMP) avec la triéthylamine (TEA) dans des solutions d'éther éthylique et de chloroforme. Il s'agit de même, de la méthode LCAO–MO de Hückel employée pour le calcul de l'énergie de conjugaison des dimères et des trimères.

Les polymères à liaisons doubles conjuguées constituent une classe de polymères possédant certaines propriétés électriques et magnétiques particulièrement intéressantes. La synthèse de tels polymères impose une étude plus approfondie aussi bien en ce qui concerne les conditions thermodynamiques, que le mecanisme et la cinétique des réactions de polymérisation.

Les qualités particulières de ce genre de composés dépendent en premier lieu de leur masse moléculaire, mais aussi de la longueur de la zone non saturée de la chaîne polymère de même que des conditions qui favorisent l'obtention de polymères possédant un haut degré de polymérisation.

La polymérisation de l'acétylène et de ses dérivés conduit généralement à des produits d'un poids moléculaire réduit et la présence des liaisons doubles conjuguées en assez grand nombre détermine une rigidité prononcée de la chaîne macromoléculaire, fait qui constitue un obstacle dans l'utilisation de la méthode viscosimétrique pour la détermination du degré de polymérisation.

Dans les travaux antérieurs [1–3] au centre de nos préoccupations se trouvaient les problèmes de cinétique et le mécanisme de réaction de polymérisation de EMP avec TEA dans une solution d'éther éthylique et de chloroforme, tandis que dans la présente communication nous avons

---

[1] Cr. Simionescu et Kim Tal Hen, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1519 (1969).

[2] Cr. Simionescu et Kim Tal Hen, *Bul. Instit. Polit. Iași* (sous presse).

[3] Cr. Simionescu et Kim Tal Hen, *Bul. Instit. Polit. Iași* (sous presse).

abordé certains aspects thermodynamiques reliés au même processus, aussi bien que leur influence sur le degré de polymérisation final obtenu.

Dans ce but on a pris le poly-EMP obtenu dans la solution d'éther éthylique et de chloroforme dans les conditions indiquées antérieurement[2], polymère soumis, au préalable, à une extraction avec de l'éther éthylique pendant 8 heures.

Le degré de polymérisation a été déterminé de façon cryoscopique, en utilisant comme dissolvant du diméthulsulfoxyde (Merck-RF6) et les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 1.

*Tableau 1**

Les poids moléculaires des polymères

N⁰	Polymère	Poids moléculaire
1	Polymère de l'experience nᵒ. 1	529,51
2	,, ,, ,, 3	518,63
3	,, ,, ,, 5	499,02
4	,, ,, ,, 6	511,75
5	,, ,, ,, 8	483,21
6	,, ,, ,, 10	536,71
7	,, ,, ,, 12	521,37

* La signification de la notation des expérimentations du tableau 1 a été présentée dans [1-4].

Quoique la polymérisation des dérivés de l'acétylène ne mène pas à des polymères ayant un grand poids moléculaire, toutefois on a obtenu dans certains cas de tels produits, dont la structure cependant n'a pu être établie comme suite de leur insolubilité [5,6].

Toute une série de facteurs influent sur la valeur du degré moyen de polymérisation qui peut être atteint pendant la polymérisation des dérivés acétyléniques et parmi ces facteurs celui qui joue le rôle le plus important c'est la constante d'équilibre de la réaction de polymérisation. Dans nos études, nous avons supposé que la réaction allait jusqu'à l'équilibre.

En considérant P comme étant la probabilité de polymériser du monomère entre le degré de polymérisation (n) et la fraction molaire X_n, on peut établir la relation

$$X_n = P^n\ (1 - P) \tag{1}$$

Si, lorsqu'il s'agit de la polymérisation des dérivés vinyliques, on peut considérer que P est indépendante du degré de polymérisation, on ne peut pas en dire autant au cas de la polymérisation des dérivés acétyléniques dont la réactivité se modifie en rapport avec la masse moléculaire.

---

[4] Kim Tal Hen. Thèse de doctorat", Univ. « Al. I. Cuza » Iaşi, 1969.

[5] G. Natta, F. Danusso et G. Moraglio, ATTI dela Accademia Naz. dei Lincei, Cl. di Sci. fis., mat. e nat., XXIV, *3* (1958).

[6] I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, et G. O. Min-Gao, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **155**. 883 (1964).

Afin d'établir la relation (1), on a pris comme point de départ l'hypothèse que la réaction de polymérisation s'effectuait en plusieurs étapes.

$$A + A \overset{K_1}{\rightleftarrows} A_2$$

$$A_2 + A \overset{K_2}{\rightleftarrows} A_3$$

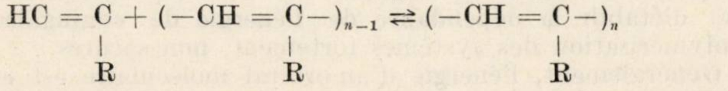
$$A_3 + A \overset{K_3}{\rightleftarrows} A_4$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$A_{n-1} + A \overset{K_{n-1}}{\rightleftarrows} A_n$$

Dans le schéma ci-dessus A_1, A_2, $A_3 \ldots A$ représentent respectivement le monomère, le dimère, le trimère, etc. et K_1, $K_2 \ldots K_{n-1}$, les constantes d'équilibre pour chaque étape de réaction de polymérisation, considérée comme étant égale ($K_1 = K_2 = K_3 = \ldots K$).

De façon plus concrète, on peut écrire, pour la polymérisation des dérivés acétyléniques, le schéma de réaction suivant, dans sa phase finale



$$\underset{\displaystyle \mathrm{R}}{\mathrm{HC} = \mathrm{C}} + (-\underset{\displaystyle \mathrm{R}}{\mathrm{CH} = \mathrm{C}}-)_{n-1} \overset{K}{\rightleftarrows} (-\underset{\displaystyle \mathrm{R}}{\mathrm{CH} = \mathrm{C}}-)_n \qquad (2)$$

où K représente la valeur de la constante (2) d'équilibre de tous les $n-1$ étapes du processus et peut être calculée à l'aide de la relation

$$K = \mathrm{e}^{-\dfrac{\Delta G^0}{RT}} = \mathrm{e}^{-\dfrac{\mu^0(\mathrm{CHCR}-)n - \mu^0\,(\mathrm{CH} \equiv \mathrm{CR}) - \mu^0(-\mathrm{CH} = \mathrm{CR})nn-1}{RT}} \qquad (3)$$

Dans la relation ci-dessus

ΔG^0 représente la variation de l'enthaplie libre standard du processus ;

μ^0 — le potentiel chimique des composants du système.

La polymérisation des dérivés acétyléniques se caractérise par le fait que les liaisons triples $\mathrm{C} \equiv \mathrm{C}$ disparaissent et, à leur place, une liaison double $\mathrm{C} = \mathrm{C}$ et une liaison simple $\mathrm{C}-\mathrm{C}$ apparaissent. Des considérations d'ordre énergétique montrent qu'à mesure que le degré de polymérisation croît, l'énergie des liaisons doubles diminue à cause de l'effet de conjugaison, tandis que l'énergie des liaisons simples $\mathrm{C}-\mathrm{C}$ et triples $\mathrm{C} \equiv \mathrm{C}$ ne se modifie pas.

La diminution de l'énergie des liaison doubles détermine l'amoindrisement de la probabilité de polymériser P et (relié à cela naturellement aussi de la fraction molaire X_n donnée dans la relation (1)). Il s'ensuit que, à cause de la croissance importante à la suite de la polymérisation des dérivés acétyléniques, on ne peut pas arriver à de grandes masses moléculaires des produits de réaction.

Pour que la réaction (2) ait lieu de gauche à droite il faut que

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0 \tag{4}$$

où S représente la variation d'entropie pour le système donné.

En liaison avec cette dernière grandeur, on peut affirmer que pratiquement elle ne dépend pas du degré de polymérisation, de même sa valeur peut être calculée comme étant la variation d'entropie dans le cas de la transformation de la phase liquide — solide(13 cal/mole). Ce terme $T\Delta S$ ne présente pas de valeurs trop grandes à basses températures, et ΔU — la variation de l'énergie interne du système — s'obtient de la relation

$$\Delta U = U_{c=c} - U_{c}(n)_{c} - U_{c-c} \tag{5}$$

Il en résulte que le terme $U_{c=c}(n)$ dépend du degré de polymérisation (n) et diminue à mesure que ce dernier croît.

La valeur maximum du degré de polymérisation correspond à la situation dans laquelle $\Delta F = 0$ et peut être calculée si l'on connaît l'énergie des liaisons doubles du système conjugué.

Qualitativement, la méthode des orbitaux moléculaires (Hückel) permet d'établir la dépendance de l'énergie de conjugaison du degré de polymérisation des systèmes fortement non saturés.

Généralement, l'énergie d'un orbital moléculaire est exprimée par l'expression

$$Ej = \alpha + m_j\,\beta \tag{6}$$

où α = intégrale coulombienne;
β = intégrale de change.

Pour les polyènes, m_j résulte de la relation

$$E_j = \alpha + 2\beta\ \cos.\left(\frac{i\pi}{n+1}\right) \tag{7}$$

où n représente le degré de polymérisation.

L'énergie totale des électrons pour les polyènes ayant le degré de polymérisation n est

$$E_{\text{tot.}} = n\,\alpha + 2\beta \sum_{j=1}^{n/2} 2\cos\frac{j\pi}{n+1} \tag{8}$$

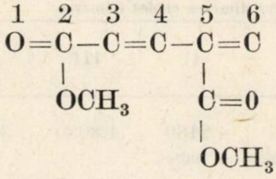
et l'énergie de conjugaison

$$E_{\text{conj.}} = n - 2\sum_{j}^{n/2} 2\ \cos\frac{j\pi}{n+1}\,\beta \tag{9}$$

d'où il résulte qu'elle croît avec le degré de polymérisation.

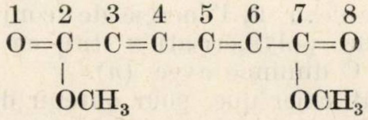
Dans le but d'établir la façon dont varie l'énergie de conjugaison en rapport avec la masse moléculaire pour les poly-EMP, on a appliqué la méthode de calcul LCAO-MO de Hückel dans le cas du dimère et du trimère.

Les premières phases de la réaction de polymérisation, d'après la façon dont se relie le monomère, peuvent être caractérisées par les formes de dimères et trimères suivantes



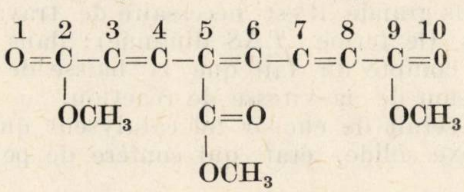
$O{=}C(OCH_3){-}C{=}C{-}C(C(=O)OCH_3){=}C$

dimère I



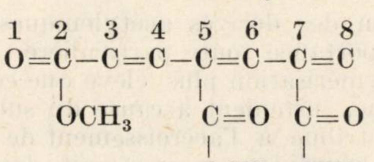
$O{=}C(OCH_3){-}C{=}C{-}C{=}C{-}C(OCH_3){=}O$

dimère II



$O{=}C(OCH_3){-}C{=}C{-}C(C(=O)OCH_3){=}C{-}C{=}C{-}C(OCH_3){=}O$

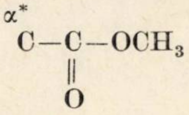
trimère III



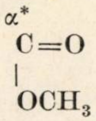
$O{=}C(OCH_3){-}C{=}C{-}C(C(=O)OCH_3){=}C{-}C(C(=O)OCH_3){=}C$

trimère VI

Pour effectuer les calculs on a établi d'abord les valeurs des paramètres α et β



$\alpha^*_{C-C(=O)-OCH_3} = \alpha + 0,2\,\beta$



$\alpha^*_{C(=O)-OCH_3} = \alpha + 0,5\,\beta$

$\beta^*_{C=O} = 1,4\,\beta$

dans lesquelles : β = intégrale de change de la liaison C = C et α = intégrale coulombienne pour C = C.

L'énergie de conjugaison a été calculée comme étant la différence entre l'énergie totale des électrons de la molécule polymère et la somme des valeurs α et β qui apparaissent à la formation de l'équation séculaire.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

*Tableau 2**

Energie de conjugasion des dimères et des trimères

Molécule	I	II	III	VI
Energie de conjugaison	2,942	4,2180	4,8080	3,9076

* Les valeurs du tableau 2 sont indiquées en unités.

Comme l'on voit du tableau 2, l'énergie de conjugaison croît en même temps que le degré de polymérisation (n), en d'autres termes l'énergie de la liaison $C = C$ diminue avec (n).

Il s'ensuit qu'on peut affirmer que pour obtenir des polymères de masse moléculaire plus grande il est nécessaire de travailler à des températures plus basses (le terme $T\Delta S$ diminue) ; dans un autre ordre d'idées, il faut tenir compte du fait que la baisse de la température détermine la diminution de la vitesse de réaction.

Une autre voie serait de choisir tel catalyseur qui donne avec le monomère un complexe solide, état qui confère de petites valeurs au terme ΔS.

Pour la polymérisation des dérivés acétyléniques, la nature du substituent présente une importance toute particulière. Ainsi, le polyacéthylène a un degré de polymérisation plus élevé que celui obtenu dans le cas du polyphénylacétylène, justement à cause du substituent benzénique qui par sa présence contribue à l'accroissement de la conjugaison. L'hydrogénation du noyau benzénique permettrait dans ce cas aussi l'obtention de masses moléculaires plus grandes.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 433–437 (1971)

DIE STRAHLENRESISTENZ DER C–S-BINDUNGEN AUS MAKROMOLEKULAREN SULFON-POLYELEKTROLYTEN GEGENÜBER DER EINWIRKUNG VON γ-STRAHLEN

G. FURNICĂ und O. CONSTANTINESCU
aus dem Institut für Hygiene, Bukarest, Str. Dr. Leonte, 1
und dem Institut für Atomphysik, Bukarest,

Eingegangen am 1. Oktober 1970

Um für die Hypothese über die Strahlenresistenz der Makromoleküle neue Beweise zu erbringen, wurde mit Hilfe der Elektronenspinresonanzmethode die Bildung von freien Radikalen bei makromolekularen Sulfonpolyelektrolyten untersucht. Die ionisierenden Strahlen besitzen die Fähigkeit die C-S-Bindung, deren Stabilität von dem elektrochemischen Verhalten des mobilen Ions (Gegenionen) aus der Sulfongruppe ($R-SO_3^- + Na^+$) abhängt, aufzuspalten. Die mit der Elektronenspinresonanz ausgeführten Untersuchungen wiesen das Vorhandensein freier Radikale bei getrockneten Polyelektrolyten auf. Für die Bildung dieser Radikale ist die C-S-Bindung verantwortlich. Die Intensität des beobachteten Signals hängt von der Art des Metallions ab. Der ausgeprägte elektropositive Charakter des Na^+- Ions senkt die Intensität des Signals, was für eine gesteigerte Resistenz der $C-SO_3H$-Bindung spricht. Ionen mit wechselnder Wertigkeit wie z.B. Fe^{3+} verringern die Intensität des Signals noch mehr.

Die mit radioaktiven Isotopen (^{35}S) ausgeführten Versuche zeigten, daß sich die $-SO_3H$ Gruppe vom Makromolekülskelett abspaltet, was als zusätzlicher Beweis dafür angesehen werden kann, daß für die Bildung der freien Radikale tatsächlich die $C-SO_3H$-Bindungen verantwortlich sind. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Strahlenresistenz des Makromoleküls durch Änderung des Stabilität von chemischen Bindungen aus dem Molekül verändert werden kann. Die Polyelektrolyten wurden von einer ^{60}Co-Quelle mit einer Dosis von 8.10^{20} eV/g bestrahlt.

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß die makromolekularen Polyelektrolyten unter dem Einfluß ionisierender Strahlen ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften verändern. [1-8] Der Mechanismus

---

[1] I. Higgins. *USAEC-ORNL*, **1352**, 1952.

[2] C. Cathers, *Proc. first U. Nat. Internat. Conf. Geneva*, **Band 7**, 1954.

[3] O. Costăchel und G. Furnică, *Studii și cercet. Chim. Acad.* **6**, 67, 321 (1958).

[4] O. Costăchel und G. Furnică, *Deuxième Conf. Internat. Nat. Unies, Genève*, **29**; 246 (1958).

[5] G. Furnică und A. Drăguț, *Studii și cercet. Chim. Acad.* **7**, 399 (1959).

[6] E. D. Kiseleva, K. V. Chumutov und V. N. Krupnova, *Zhur. fiz-Khim*, **35**, 1816, 1833 (1961); **36**, 2457, 2465, 2707 (1962); **37**, 1926 (1963).

[7] M. A. El Guebeily und N. Sauka, *J. Chem. U.A.R.*, **8**, 269 (1965).

[8] G. R. Hall und M. Street, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 933, 5205.

dieser Umwandlung ist noch wenig untersucht worden; es sind lediglich einige Arbeiten bekannt, die zeigten, daß die Möglichkeit einer Aufspaltung der chemischen C-S- Bindung unter Freisetzung der stark saueren -SO_3H Gruppe besteht.[9–12]

Die Empfindlichkeit der Makromoleküle kann durch Änderung ihrer chemischen Struktur verändert werden.[13] Da der enge Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften der makromolekularen Polyelektrolyte ganz besonders von den dissozierenden Gruppen abhängt,[14] erscheint es möglich diese Sensibilität durch Auswechslung der an die Säuregruppen gebundenen Metallionen zu verändern. In diesem Sinne untersuchten wir in der vorliegenden Arbeit die Bildung freier Radikale an der C-SO_3H-Bindung unter dem Einfluß ionisierender Strahlen, wobei die Säuregruppe folgende Ionen enthielt H^+, Na^+, K^+, Cs^+, Co^{2+} und Fe^{3+}.

METHODE

Wir verwendeten Sulfonharze, wie Dowex-50 (Merck) und das Phenolsulfonharz, F_2S, welches einer von uns durch Polykondensation des Phenols mit *o*-Phenol-sulphonsäure unter saurer Katalyse hergestellt hatte. Das F_2S-Harz besaß einen Schwefelgehalt von 5,1 % und eine Austauschkapazität von 1,91 m Äq/g.[15] Die Harze wurden zunächst mit 3N HCl, sodann mit destilliertem Wasser gewaschen, anschließend mit NaCl, KCl, CsCl, $CoCl_2$ und $FeCl_3$ Lösungen behandelt und an der Luft und abschließend im Vakuum (2 mmHg) bei 20° getrocknet.

Die Bestrahlung fand in geschlossenen Jenaglas-Fiolen durch eine ^{60}Co-Quelle mit einer Aktivität von 400 Ci statt, wobei die angewandte Dosis 8.10^{20} eV/g betrug (was ungefähr $6{,}8.10^6$ r entspricht).

Die Bestimmungen wurden mit einem ESR-Spektrometer-Bukarest ausgeführt, der in der X-Bande operiert, ein in hoher Frequenz moduliertes magnetisches Feld (171 KC/s) und eine Empfindlichkeit von 3 bis 4.10^{11} Spin/Gauss besitzt. Zu Bestimung des spektroskopischen Spaltungsfaktors g, wurde Peroxylamindisulfonat (POD) als Standard verwendet ($g = 2{,}005$ und $H = 2314{,}6$ Gauss). Die Aufzeichnung fand bei 22 Gauss/cm statt.

Die von den Harzproben erhaltenen ESR-Signale hatten Werte von $g = 2{,}009 \pm 0{,}004$. Es wurde die ESR-Messungen an bestrahlten und bei 2 mmHg getrockneten Harzen der Form R—H, R—Na, R—K, R—Cs, R_2Co und R_3Fe vorgenommen. Es wurde die Intensität der Signale von RH, RNa, RCs, R_2Co und R_3Fe bestimmt und dann die Oberfläche des Signals berechnet, wobei die Oberfläche des Signals von R—H als Vergleichswert benützt wurde.

---

[9] M. T. Ahmet, P. G. Clay und G. R. Hall, *J. Chem. Soc.* (*B*), **1966**, 1155.

[10] T. D. Kiseleva, A. B. Ragimov, und K. V. Chumutov, *Zhur. fiz. Khim.*, **38**, 2316 (1964).

[11] E. D. Kiseleva und K. V. Chumutov, *Zhur. fiz. Khim.*, **39**, 771 (1965).

[12] E. V. Egorov und I. D. Novikov, "Deistvie ionizuriuschikh izluchenii na ionowmenye. materialy", Atomizdat, Moskau, 1965.

[13] A. Van de Vorst, N. Richir und K. V. Rajalakahni, *Bull. Classe Sci. Acad. roy. Belg.* **52**. 276 (1966).

[14] H. Jullien, *Compt. rend.* (*C*), **263**, 1514 (1966); **264**, 1039 (1967)

[15] D. A. Isăcescu und G. Furnică, *Studii și cercet. Chim. Acad.* **5**, 355 (1957).

ERGEBNISSE

Die nach der Bestrahlung erhaltenen ESR-Signale sind in Abb. 1 wiedergegeben. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Intensität des Signals am größten bei R—H ist, verglichen mit denen von R—Na, R—K, R—Cs. Die Intensität des Signals wächst in folgender Reihenfolge: Na^+, K^+, Cs^+ und vermindert sich bedeutend beim Co^{2+}-Ion und sehr stark beim mobilen Fe^{3+}-Ion.

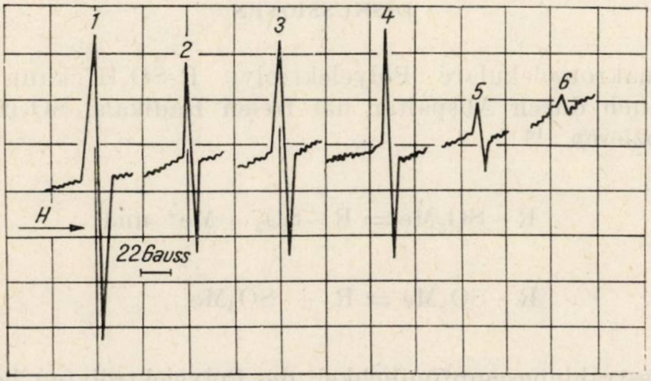


Abb. 1. — Die nach Bestrahlung der im Vakuum bei 2 mm/Hg getrockneten Makromoleküle erhaltenen ESR-Signale; Bestrhalungsdosis: 8.10^{20} eV/g.
1, RH; *2*, RNa; *3*, RK; *4*, RCs; *5*, R_2Co und *6*, R_3Fe.

Die Intensität der ESR-Signale nach Bestrahlung der Polymere, weist bei der R—H Form auf das Vorhandensein einer großen Anzahl von freien Radikalen hin, die als Standardwert (100%) betrachtet wurde. Die Anwesenheit eines anderen Ions in der Säuregruppe bewirkt eine Verminderung der unter dem Einfluß von ionisierenden Strahlen gebildeten freien Radikale. So kann man den Polyelektrolyten als stabilisiert betrachten. Das Cs^+-Ion ruft einen Abfall von 12% der freien Radikale hervor, während die Ionen Na^+, Co^{2+} und Fe^{3+} die Anzahl der Radikale in bestrahlten Polyelektrolyten im Vergleich zum H^+-Ion um 38,5%, 68,3% bzw. um 86,4% vermindern (s. Tabelle).

Tabelle 1

Die nach Bestrahlung der verschiedenen Formen des Polymers erhaltenen Werte des ESR-Signals (Dosis 8.10 **eV/g.)**

Mobiles Ion	Intensität des Signals				Mittelwert ΔH	Oberfläche I. ΔH^2	Normalisierung %	
	I_1	I_2	I_3	Mittelwert I			I	Oberfläche
H^+	219,2	212,9 221,9	211,1 211	215	2,5	1343,7	100	100
Na^+	139	137,3	139,7	138,7	2,4	866	64,5	65,4
Cs^+	169,8	168.3	172	170	2,6	1149,2	80	85
Co^{2+}	52,9	55,8	50,9	53,2	3,0	478,8	24,7	36,5
Fe^{3+}	14,8	14,3	15,1	14,7	3,1	141,1	6,8	10,5

Korrektur nach Gewicht

	H^+	Cs^+	Na^+	Co^{2+}	Fe^{3+}
I	100	88	61,5	31,7	13,6
Oberfläche	100	93	61,4	43,5	21,0

DISKUSSIONEN

Das makromolekulare Polyelektrolyt R-SO_3H kann elektrolytisch aber auch durch Abspalten des freien Radikals, SO_3H folgendermaßen dissozieren :[16]

$$R-SO_3Me \rightleftharpoons R-SO_3^- + Me^+ \text{ und}$$

$$R-SO_3Me \rightleftharpoons R\cdot + \cdot SO_3Me$$

Die Bestrahlungsempfindlichkeit des Polyelektrolyten hängt unter diesen Bedingungen von zwei sich entgegenwirkenden Prozessen ab, und zwar von der Anzahl der durch Bestrahlung gebildeten Radikale und von ihrer gleich darauf folgenden Wiedervereinigung. Der erste Vorgang wird von der Stabilität der chemischen Bindung C-SO_3H beeinflußt, die je mit dem elektropositiven Charakter des beweglichen Ions verändert werden kann. Die Wiedervereinigung der Radikale wird von der Feuchtigkeit beeinflußt und vermindert sich bei der Hydratisierung des Ions oder des Makromoleküls. Die vom Polyelektrolyten gebildete Ionosphäre bedingt verschiedengroße Mobilitäten der Mikroionen.[17]
Der elektrochemische Charakter des Ions kann die Stabilität der chemischen Bindung durch einen Induktionseffekt oder durch die Störung des von den SO_3H- und OH-Gruppen gebildeten Chelatrings beeinflussen. Diese Effekte bedingen eine Änderung der Stabilität der chemischen Bindungen aus dem Makromolekül zu denen auch die C-SO_3H Bindung gehört.

Da die Intensität des ESR-Signals sich mit der Art des mobilen Ions verändert und besonders von der Fähigkeit des Ions seine Wertigkeit zu ändern abhängt, ist dieses ein zusätzlicher Beweis dafür, daß die unter Einwirkung von ionisierenden Strahlen entstehenden freien Radikale sich an der C-SO_3H-Bindung bilden.[18]

Der starke Einfluß des Fe^{3+}-Ions auf die Bestrahlungsempfindlichkeit des Polyelektrolyten kann durch die aktive Teilnahme dieses Ions an den durch Bestrahlung hervorgerufenen Redox-Vorgängen erklärt werden. Dieses Ion könnte z.B. eine „Falle" für die von Bestrahlungen hervorgerufenen Ionisierungen darstellen und so die Aufspaltung von chemischen Bindungen hemmen.[18]

---

[16] G. Furnică und V. Voicu, *Radiochimica Acta*, **7**, 164 (1967).

[17] J. P. Menin und T. Kirindai, *Compt. rend.* (*C*), **264**, 1993 ; **265**, 129 (1967).

[18] G. Furnică und O. Constantinescu, *Radiochimica Acta*, **12**, 85 (1969).

Die Bildung des Chelatrings zwischen der OH- und SO_3H-Gruppe setzt dessen Koplanarität mit dem Benzolring voraus, so daß als Folge davon ein Konjugationseffekt zwischen den Doppelbindungen aus der funktionellen Gruppe und dem aromatischen Ring eintritt. Diese Tatsache bedingt ein Anwachsen des Dissotiationsgrades der SO_3H-Gruppe und eine größere Mobilität des H^+-Ions.[19]

Der von den Na^+-, K^+- und Cs^+-Ionen geäußerte Induktionseffekt wird durch Änderung der Elektronegativität der C-S-Bindung hervorgerufen. Da diese Ionen die Elektronen stärker abstoßen als das H^+-Ion wird der elektropositive Charakter des Schwefelatoms und die Elektronegativität der C-S-Bindung verkleinert. Als Folge davon vermindert sich die Polarität der kovalenten Bindung zwischen den Atomen der C-SO_3H-Gruppe, so daß die Bindung stabiler wird und sich der einer nichtpolaren Kovalenten nähert.

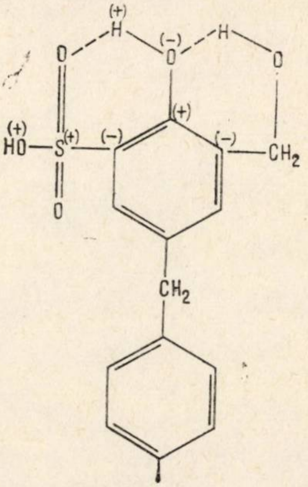


Abb. 2. — Schema der Anordnung der organischen Funktionen in der Struktur des Makromoleküls.

---

[19] D. A. Isăcescu, I. V. Ionescu und Gh. Furnică, *Europ. Polymer J.*, **6**, 609 (1970)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 439–448 (1971)

THE INVESTIGATION OF THE OXIDATION PROCESS OF OLEYL (*cis*-9-OCTADECENOIC) ALCOHOL AND OLEIC (*cis*-9-OCTADECENOIC) ACID

J. ŠLIWIOK and TERESA KOWALSKA

Department of Organic Chemistry, Silesian University, Katowice, Poland

Received June 17, 1970

In order to investigate the oxidation process of oleyl alcohol and oleic acid, the following measurements were performed : determination of peroxide number, iodine number and acid number, determination of refraction index, TL partition and absorption chromatography, IR and UV spectroscopy. The main result of our investigation is the establishing of correlations between the rates of oxidation on the one hand and both characteristic groups (hydroxyl and carbonyl) and different temperatures on the other hand.

INTRODUCTION

The study of the oxidation process of different aliphatic compounds, especially of long-chained unsaturated alcohols and acids is important because of its practical and theoretical interest.

The purpose of our work is to show as minutely as possible the initial phase of oxidation of oleyl alcohol and oleic acid. The following analytical methods were applied :

1) determination of peroxide number, iodine number and acid number according to Polish standards [1-3];
2) thin-layer chromatography ;
3) determination of refraction index ;
4) IR and UV absorption spectroscopy.

EXPERIMENTAL

The chemically pure sample of oleyl alcohol ("Fluka", Switzerland) had the following characteristics : iodine number 88.0, peroxide number 3.2. The chemically pure sample of oleic acid (B.D.H. Chemicals, England) was characterized by the following numbers : iodine number 94.3, peroxide number 0.4, acid number 198.1. An attempt was made to compare the

---

[1] Polish Standards PN-60A-86918.
[2] Polish Standards PN-60A-86914.
[3] Polish Standards PN-60A-86921.

course of auto-oxidation of the alcohol with that of the acid, by incubating the samples for 14 days at 40°, 50° and 60°, 30 g samples of the substances were weighed on Petri scales (diameter of the scale 10 cm) and kept open at 40°±1°, 50°±1° and 60°±1°. At 24 h intervals the peroxide number of the samples was determined and at intervals of 3—4 days the iodine number, acid number and refraction index were measured. The IR and UV spectroscopic analyses were performed before the beginning and at the end of oxidation.

A large difference was observed between oleyl alcohol and oleic acid in the maximum peroxide values reached and also in the variation of peroxide values *versus* time. The distinct influence of temperature on these values was also noticed.

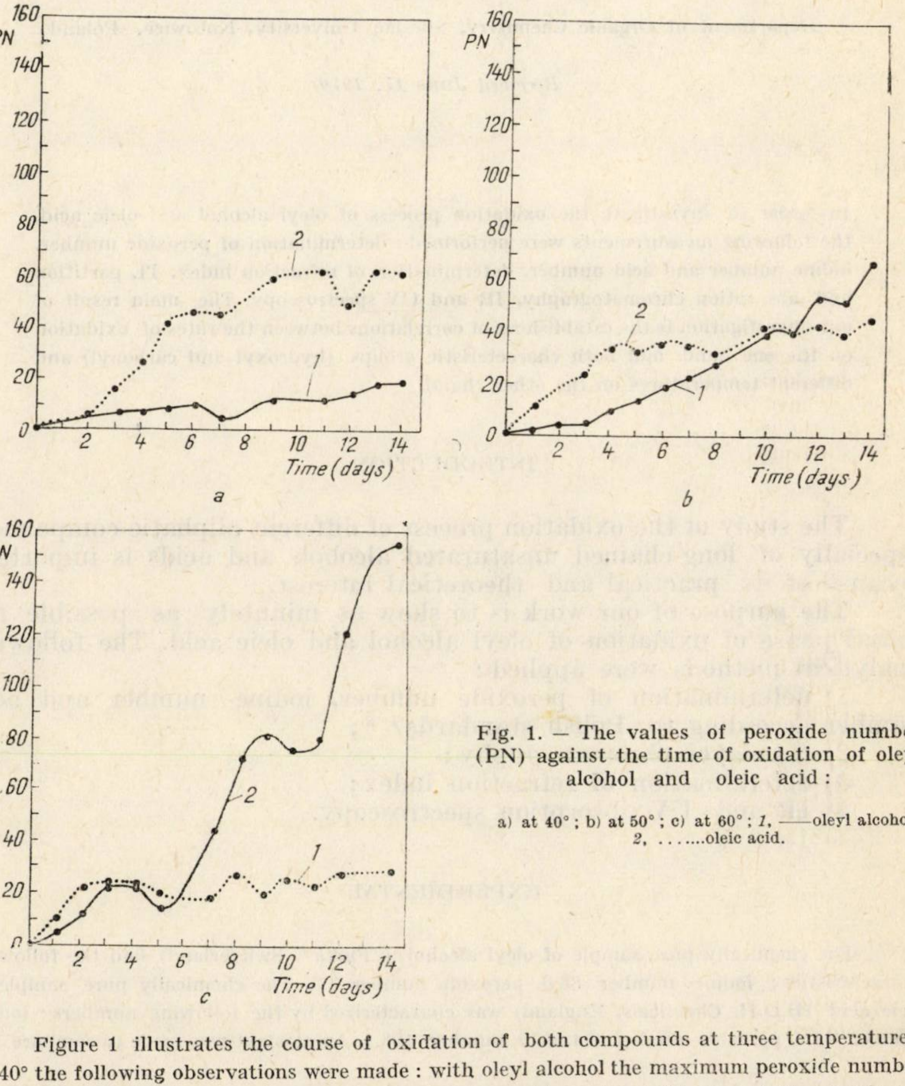


Fig. 1. — The values of peroxide number (PN) against the time of oxidation of oleyl alcohol and oleic acid :

a) at 40° ; b) at 50° ; c) at 60° ; *1*, ——oleyl alcohol ; *2*, ……..oleic acid.

Figure 1 illustrates the course of oxidation of both compounds at three temperatures. At 40° the following observations were made : with oleyl alcohol the maximum peroxide number attained was 20 ; this was attained in 14 days of incubation ; oleic acid showed the maximum peroxide number of 60 after the same period. Within 14 days of oxidation at 50°, oleyl alcohol and oleic acid reached the maximum peroxide numbers of 68.5 and 47 respectively. At 60°

one noticed a quick growth of the peroxide number in the case of oleyl alcohol (the maximum peroxide number 157) and a low level of the same number in the case of oleic acid (maximum peroxide number 25—30).

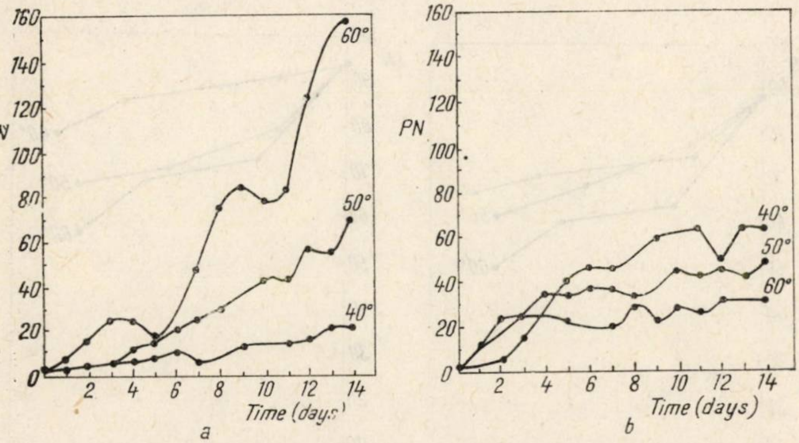


Fig. 2. — Values of peroxide number (PN) against the time of oxidation of: a) oleyl alcohol; b) oleic acid; at 40°, 50° and 60°.

The results of these studies show that with the growth of temperature higher values of peroxide number occurred in the case of oleyl alcohol and lower in the case of oleic acid.

The oxidation process of oleyl alcohol and oleic acid was also traced by determining the changes in the acid number. A fair proof of the changes in the structure of oleyl alcohol and oleic

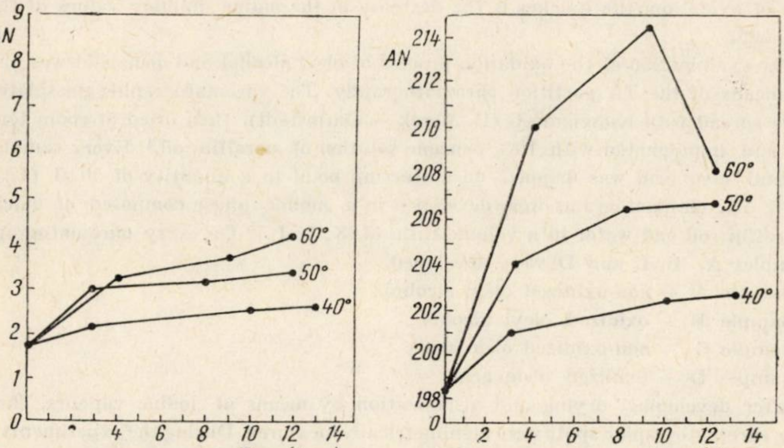


Fig. 3. — Values of acid number (AN) against the time of oxidation of: a) oleyl alcohol; b) oleic acid; at 40°, 50° and 60°.

acid may be obtained from figure 3. According to the growth of temperature, a still higher increase in the acid number is observed for both compounds.

One has determined the iodine number values of oleyl alcohol and oleic acid in the course of oxidation at three temperatures. In this case oleyl alcohol and oleic acid showed the common reaction influenced by the rise in the temperature of oxidation: the higher the temperature of oxidation, the quicker is the decrease in the iodine number values of the alcohol and the acid.

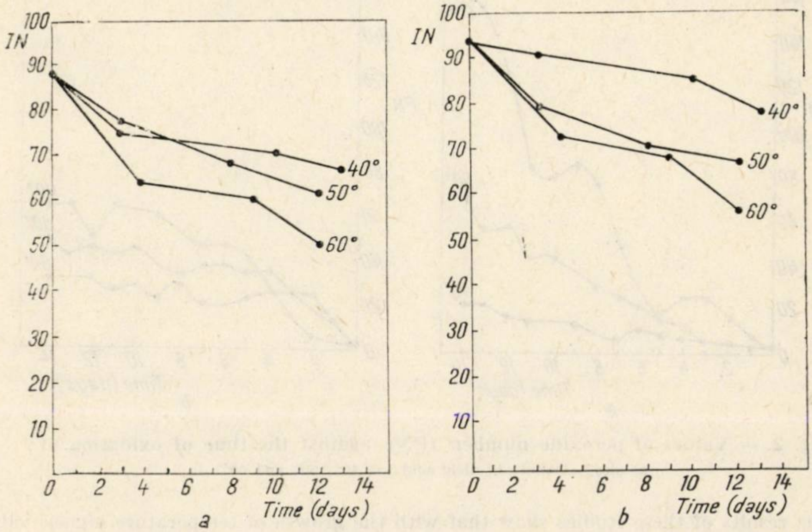


Fig. 4. — Values of iodine number (IN) against the time of oxidation of: a) oleyl alcohol; b) oleic acid; at 40°, 50° and 60°.

The examination of the oxidation process of oleyl alcohol and oleic acid was also carried out by means of the TL partition chromatography. The chromatographic glassplates (10 × 20 cm) were spread with Kieselgur G (E. Merck — Darmstadt), then dried at room temperature for 24 h and impregnated with 10% benzene solution of paraffin oil.[4] Every sample of oleyl alcohol and oleic acid was dripped on a starting point in a quantity of 50 µl (1% benzene solutions). The chromatograms were developed in a mobile phase composed of glacial acetic acid, paraffin oil and water in a volume ratio of 8 : 1 : 1 .[5] On every chromatographic plate four samples A, B, C and D were developed.

Sample A — non-oxidized oleyl alcohol;
Sample B — oxidized oleyl alcohol;
Sample C — non-oxidized oleic acid;
Sample D — oxidized oleic acid.

After developing, drying and visualization by means of iodine vapours, the surfaces revealing chromatographic spots were planimetrically measured. During the experiments a gradual decrease in the chromatographic spots' surfaces was observed, for both substances undergoing oxidation. From the shape of curves presented in figure 5 one can easily conclude that the rates of splitting of oleyl alcohol were lower than those of oleic acid at all temperatures of incubation. It should be underlined that the temperature influences the decrease rate of the chromatographic spots. This may be summed up as follows : the higher the temperature of oxidation, the quicker the decrease in the surfaces of the chromatographic spots.

---

[4] J. Śliwiok and Zb. Kwapniewski, *Mikrochim. Acta*, **1965**, 657.

[5] J. Śliwiok, *Microchem. J.*, **12**, 415 (1967).

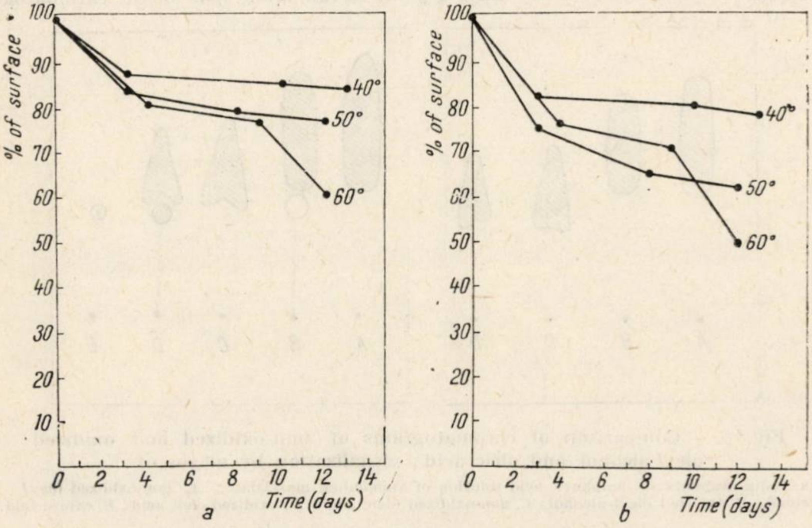


Fig. 5. — Changes of chromatographic spots' surfaces against time of oxidation of :

a) oleyl alcohol ; b) oleic acid ; at 40°, 50° and 60°.

An additional study by means of adsorption chromatography was also carried out. In order to separate the products of oxidation, the glassplates were spread with Kieselgel G (E. Merck-Darmstadt), then dried for 24 h at room temperature and activated for 0.5 h at 110°.[6] The samples of oleyl alcohol and oleic acid were dripped on starting points in the same amounts of substance, as in the case of partition chromatography. A suitable mobile phase was made of benzene and methanol in a volume ratio of 9 : 1. [7] On every chromatographic plate the same four samples A, B, C and D were developed. After developing and drying, the chromatograms were visualized in two ways : by means of iodine vapours and with 5 % solution of ammonium molybdate in concentrated sulphuric acid. The use of iodine vapours enables to reveal merely the spots of unsaturated compounds, i.e. the spots of oleyl alcohol and oleic acid. In order to reveal the chromatographic spots of saturated and unsaturated compounds, ammonium molybdate in concentrated sulphuric acid was used. This method enabled to render evident the spots of the oxidation products as well. The main product of oxidation was capric acid. Figure 6 makes possible the comparison of chromatograms brought about by iodine vapours and by a solution of ammonium molybdate.

The comparison of the amounts of capric acid obtained by the oxidation of both compounds suggests that the oxidation of oleic acid is connected to the more effective split of its molecules than that of the oxidation of oleyl alcohol. According to some previous observations the capric acid is still apparent.[8-10] It is widely known that hydroperoxides of oleyl alcohol and oleic acid usually accept one of the four isomeric structures, of which the 8,9-isomer is the most frequent one (some 55—60 %).[9-12] Moreover the products of polymerization are to be seen on the chromatograms of the oxidized compounds, brought out by means of molybdate. These products form a thin strip from the starting point to the main spot of the chromatogram.

---

[6] J. Šliwiok, *Microchem. J.*, **14**, 376 (1969).

[7] T. Kowalska and J. Šliwiok, (unpublished investigations).

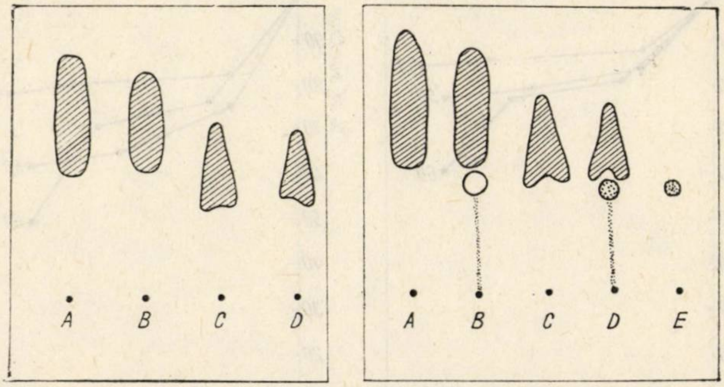


Fig. 6. — Comparison of chromatograms of non-oxidized and oxidized oleyl alcohol and oleic acid; visualization by means of:

a) iodine vapours; b) sulphuric acid solution of ammonium molybdate; *A*, non-oxidized oleyl alcohol; *B*, oxidized oleyl alcohol; *C*, non-oxidized oleic acid; *D*, oxidized oleic acid; *E*, capric acid.

The next way to control the oxidation was to measure the refraction indexes of the incubated samples of alcohol and acid. In the course of our experiment a steady increase of the value of the refraction index of oleyl alcohol and oleic acid was noticed. According to the previously published statement [13] this is a proof of the formation of oxy-polymers.

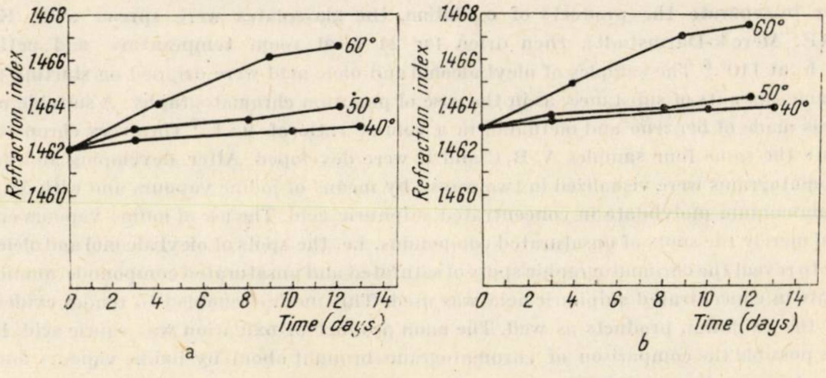


Fig. 7. — Values of refraction index against the time of oxidation of:

a) oleyl alcohol; b) oleic acid; at 40°, 50° and 60°.

[8] E. H. Farmer, G. F. Bloomfield, A. Sundralingam and D. A. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, **38**, 348 (1942).

[9] J. Ross, A. J. Gebhart and J. F. Gerecht, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 282 (1949).

[10] H. T. Slover and L. R. Durjan Jr., *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 333 (1957).

[11] H. B. Knight, C. R. Eddy and D. Swern, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 188 (1951).

[12] O. S. Privett and E. C. Nickell, *Fette u. Seifen*, **10**, 842 (1959).

[13] H. P. Kaufmann and M. Vogelmann, *Fette u. Seifen*, **7**, 561 (1959).

The last stage of our investigations was performed with the help of the absorption spectroscopy. The IR spectrophotometer used was the UR-20 apparatus, Carl Zeiss, Jena, East Germany. Comparing the IR spectrum of the non-oxidized oleyl alcohol with that of oxidized samples, one can easily find out that the greatest change may be noted at 1725 cm^{-1}. In this region the distinct increase of a carbonyl peak is observed. This is the starting point in the inference of the appearance of carbonyl groups, which may form by the oxidation either of alcohol groups or of double bonds. The latter appear as more probable, especially when taking into consideration the small increase in the acid number and the great consumption of oxygen, necessary to build up peroxides and hydroperoxides. It should also be stressed that the greatest increase of the carbonyl peak was observed at 60° and the smallest one at 40°. The 1500 – 700 cm^{-1} region is the most interesting one in the case of oleic acid.

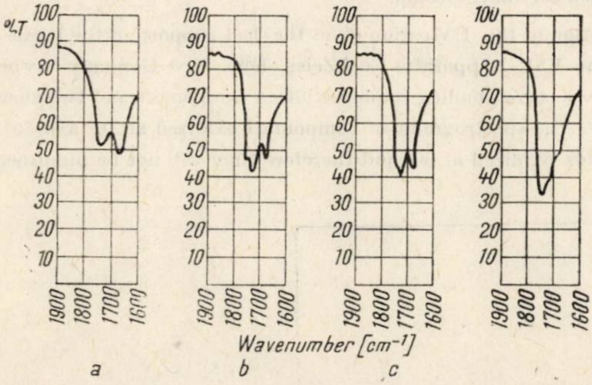


Fig. 8. — IR spectra in region 1900 – 1600 cm^{-1} of:

a) non-oxidized oleyl alcohol; b) oleyl alcohol after 14 days of oxidation at 40°; c) oleyl alcohol after 14 days of oxidation at 50°; d) oleyl alcohol after 14 days of oxidation at 60°.

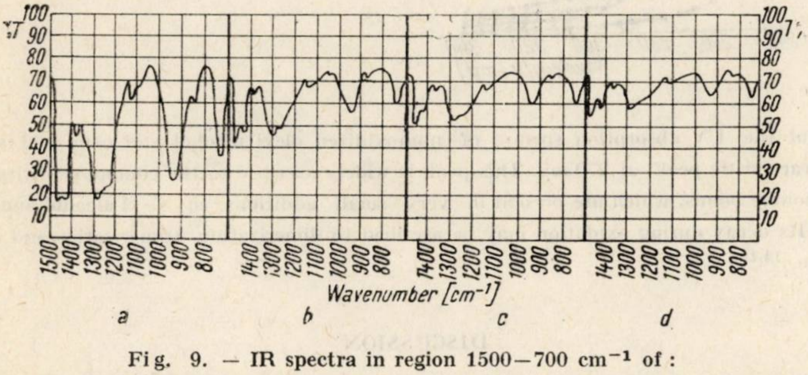


Fig. 9. — IR spectra in region 1500 – 700 cm^{-1} of:

a) non-oxidized oleic acid; b) oleic acid after 14 days of oxidation at 40°; c) oleic acid after 14 days of oxidation at 50°; d) oleic acid after 14 days of oxidation at 60°.

The principal remarks concerning this region are: the decline of bending vibrations C – H at 1450 and 1375 cm^{-1}, the decline of bending vibrations C – H at

930 cm^{-1} and the decline of $-(CH_2)_n-$ absorption band at 725 cm^{-1}. The above quoted results support the statement that the oxidation of oleic acid is closely connected to polymerization. The best evidence is the quantitative decrease of some characteristic groups as well as the distortion of most of the absorption bands. The influence of temperature is similar to that quoted for oleyl alcohol.

The investigation of the UV region gives the last support of the thesis on the formation of oxy-polymers. The VSU-2 apparatus Carl Zeiss, Jena, East Germany has been used. Figure 10 presents two curves corresponding to non-oxidized compounds and two curves of alcohol and acid oxidized at 60°. The spectrograms of compounds oxidized at 40° and 50° are very similar to those of compounds oxidized at 60° and therefore they will not be published. One can easily notice that the UV absorption spectra of non-oxidized oleyl alcohol and oleic acid possess their characteristic peak at 270 mμ. This peak is widely ascribed to the compounds with conjugated double bonds, which are present in very small additions in oleyl alcohol and oleic acid.[14,15] Its decay during oxidation may be ascribed to dimerization, trimerization and tetramerization.[14,15]

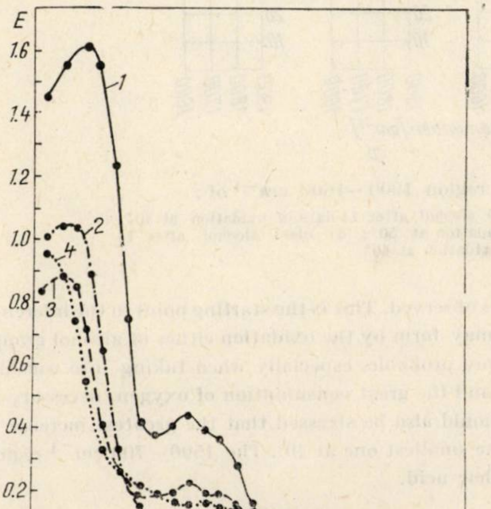


Fig. 10. — UV spectra in region 225 — 340 mμ of:

a) non-oxidized oleyl alcohol; b) oleyl alcohol after 14 days of oxidation at 60°; c) non-oxidized oleic acid; d) oleic acid after 14 days of oxidation at 60°; *1*, —— non-oxidized oleyl alcohol; *2*, —·—· oleyl alcohol after 14 days of oxidation at 60°; *3*, — — — non-oxidized oleic acid; *4*,... oleic acid after 14 days of oxidation at 60°.

DISCUSSION

In order to investigate the oxidation process of oleyl alcohol and oleic acid, the following measurements were performed: determination

---

[14] H. P. Kaufmann, J. G. Thieme and F. Volbert, *Fette u. Seifen*, **58**, 505, 995, 1046 (1956).

[15] A. Mirna, *Fette u. Seifen*, **7**, 577 (1960).

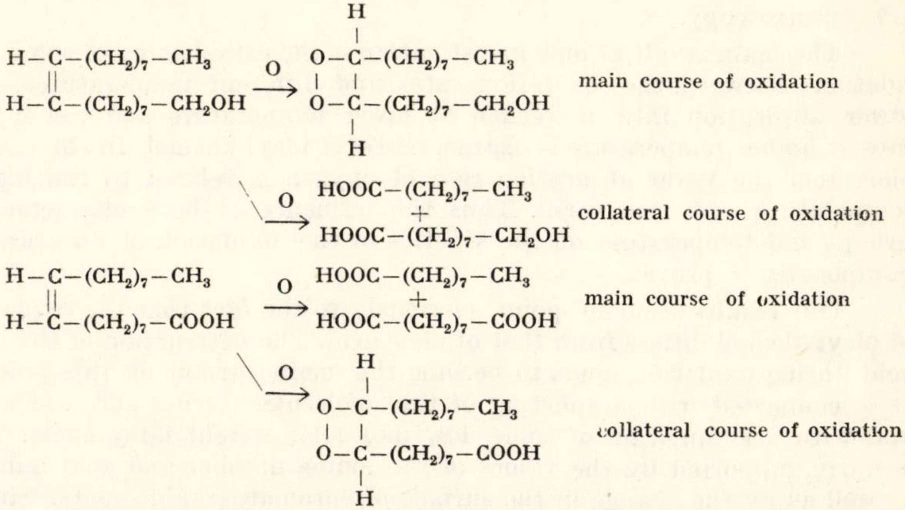
of peroxide number, iodine number and acid number, determination of refraction index, TL partition and adsorption chromatography, IR and UV spectroscopy.

The main result of our investigation is the establishing of some correlations between the oxidation rates and different temperatures. The lower absorption rate of oxygen at lower temperature and the higher rate at higher temperature is characteristic of oleyl alcohol. In the case of oleic acid the lower absorption rate of oxygen is related to the higher temperature and vice versa. Thus the influence of both characteristic groups and temperature on the kinetics of the oxidation of unsaturated compounds is proved.

Our results seem to point obviously to the fact that the oxidation of oleyl alcohol differs from that of oleic acid. The destruction of the oleic acid during oxidation tends to become the main variant of this process. It is connected with a splitting of the molecules during auto-oxidation and with a cumulation of some low molecular weight fatty acids. This is fairly supported by the values of the iodine number and acid number as well as by the change in the surface of chromatographic spots. Simultaneously the chromatographic analysis revealed some products of the above mentioned splitting. The main products of the oxidation were capric acid and a narrow strip of probably polymerized material, placed between the starting point and the chief spot of chromatogram. The next arguments to support a partial formation of oxy-polymers are the splitting of double bonds traced by UV spectrograms and the increase in the refraction index during oxidation. The analytical investigations of oleyl alcohol and oleic acid proved the difference in mechanism and kinetics of their oxidation.

The analyses show the influence of characteristic groups upon oxidation for both compounds. The carboxylic groups accelerate a splitting of the molecules of oleic acid during auto-oxidation with simultaneous formation of low molecular weight fatty acids. On the other hand the hydroxyls account for the increase of hydroperoxides in the neighbourhood of a double bond in the molecules of oleyl alcohol. This may be verified by IR spectrograms as well : in the case of oleyl alcohol the only change to be observed is the formation of the carbonyl band . This phenomenon may be ascribed either to the oxidation of hydroxyls, or to the appearance of carbonyls in a region of double bonds, but the latter outlook seems more probable. The IR spectrograms of oleic acid show essential changes in the structure of this compound, which are likely to be related to the splitting and partial polymerization of the molecules.

The above observations and conclusions enabled us to present the approximate schemes of the oxidation of oleyl alcohol and oleic acid :



$$\begin{array}{l} H-C-(CH_2)_7-CH_3 \\ \;\;\| \\ H-C-(CH_2)_7-CH_2OH \end{array} \xrightarrow{O} \begin{array}{l} \;\;\;\;\;\;H \\ \;\;\;\;\;\;| \\ O-C-(CH_2)_7-CH_3 \\ |\;\;\;\;\;| \\ O-C-(CH_2)_7-CH_2OH \\ \;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;H \end{array}$$

main course of oxidation

$$\xrightarrow{O} \begin{array}{c} HOOC-(CH_2)_7-CH_3 \\ + \\ HOOC-(CH_2)_7-CH_2OH \end{array}$$

collateral course of oxidation

$$\begin{array}{l} H-C-(CH_2)_7-CH_3 \\ \;\;\| \\ H-C-(CH_2)_7-COOH \end{array} \xrightarrow{O} \begin{array}{c} HOOC-(CH_2)_7-CH_3 \\ + \\ HOOC-(CH_2)_7-COOH \end{array}$$

main course of oxidation

$$\xrightarrow{O} \begin{array}{l} \;\;\;\;\;\;H \\ \;\;\;\;\;\;| \\ O-C-(CH_2)_7-CH_3 \\ |\;\;\;\;\;| \\ O-C-(CH_2)_7-COOH \\ \;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;H \end{array}$$

collateral course of oxidation

An important factor is the influence of temperature. Temperature seems to accelerate the course of oxidation of oleyl alcohol towards cumulation of peroxides, and the course of oxidation of oleic acid towards a more effective splitting of molecules.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 449–454 (1971)

DEWAR *VERSUS* FUKUI P-ATOM MODEL IN PARISER-PARR-POPLE CALCULATIONS FOR HETEROCYCLES WITH PHOSPHORUS AND NITROGEN

M. MRACEC and Z. SIMON

Department of Organic Chemistry, University of Timişoara
Bd. V. Pîrvan 4, Timişoara, Romania

Received October 6, 1970

Pariser-Parr-Pople calculations were performed for phosphabenzene, metadiphosphabenzene, phosphonitrile and for the 1 C (H), 2,4,6 N, 3,5 $P(H_2)$ heterocycle. For the pentavalent P-atom both the Fukui model (one $d\pi$ atomic orbital) and the Dewar model (two $d\pi$ atomic orbitals) were used. The first transitions were calculated corresponding to the Fukui model at 369, 531, 565 and respectively 460 mμ, while according to the Dewar model, at 508, 462, 354 and respectively 396 mμ. A comparison with the first absorption maxima of the first three heterocycles with diphenylated P-atom (409, 384, and respectively <250 mμ) favours the Dewar model for the P-atom.

The synthesis of a whole series of heterocycles with phosphorus and other atoms[1–4] raised the problem of how the pentavalent tetracoordinated phosphorus atom participates in the conjugated system of such heterocycles.[5–13] The 3d-P orbitals are implied. The spatial orien-

---

[1] D. PURDELA and R. VÎLCEANU, "Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui", Edit. Acad. R.P.R. Bucharest, 1966, chap. 8.

[2] G. MÄRKL. *Angew. Chem.*, **75**, 168 (1963).

[3] G. MÄRKL, *Angew. Chem.*, **75**, 1121 (1963).

[4] G. MÄRKL, *Angew. Chem.*, **77**, 1109 (1965).

[5] D. P. CRAIG and N. L. PADDOCK, *Nature*, **181**, 1052 (1959).

[6] D. P. CRAIG, M. L. HEFFERNAN, R. MASON and N. L. PADDOCK, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1376.

[7] D. P. CRAIG and N. L. PADDOCK, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4118.

[8] S. F. MASON, *Nature*, **205**, 495 (1965).

[9] M. J. S. DEWAR, E. A. C. LUCKEN and M. A. WHITEHEAD, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2423.

[10] R. VÎLCEANU, A. BALINT and Z. SIMON, *Nature*, **217**, 66 (1968).

[11] R. VÎLCEANU, A. BALINT and Z. SIMON, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 533 (1968).

[12] R. VÎLCEANU, A. BALINT, Z. SIMON, C. RENTIA and G. UNTERWEGER, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1623 (1968).

[13] R. VÎLCEANU, A. BALINT and Z. SIMON, *Anal. Univ. Timişoara, Seria Mat-Fiz.*, **1968**, 337.

tation of these orbitals, relative to the heterocyclic plane is presented in figure 1. From the two models which, by HMO and PPP calculations, give a satisfactory agreement with reactivity, and less with spectral data, [10-15], the Fukui-model implies a d_{yz} orbital which bisects the valence angle and the molecular plane, while the Dewar model implies two orbitals, d_{xz} and d_{yz} with a somewhat different orientation, almost parallel to the two bonds of the P-atom within the heterocycle. The overlap within the heterocycle π-electron system is much better in the second case, but the conjugated system is broken at the P-atom. Other $3d$-P orbitals may be implied in σ-bonds or in bonds with the lone pair of electrons at adjacent atoms (for example the N-atom). [16]

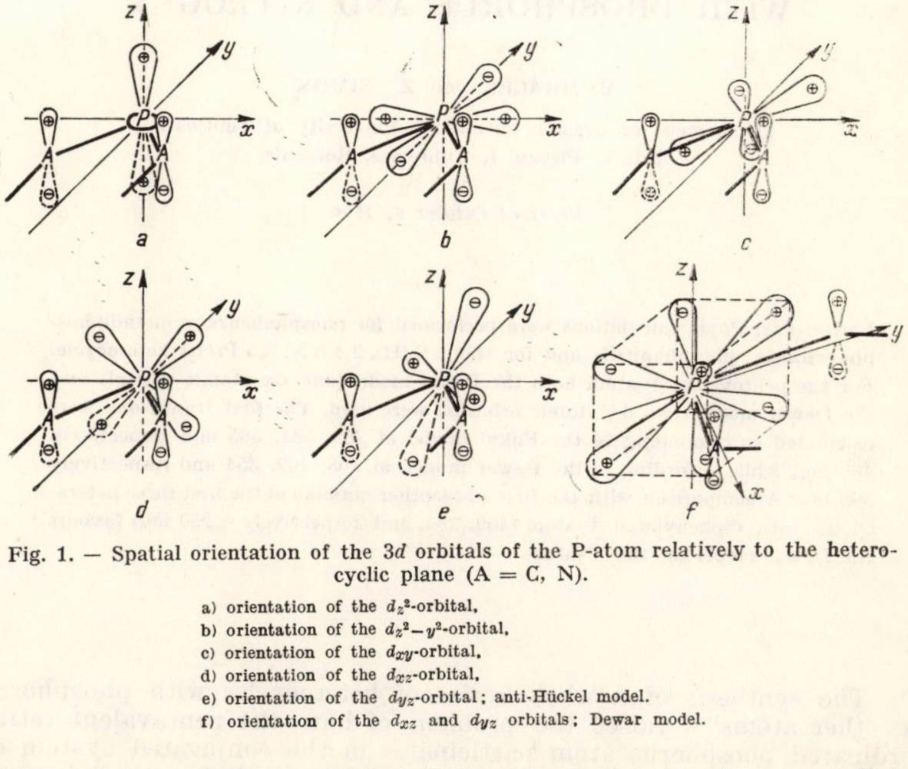


Fig. 1. — Spatial orientation of the $3d$ orbitals of the P-atom relatively to the heterocyclic plane (A = C, N).

a) orientation of the d_{z^2}-orbital.
b) orientation of the $d_{z^2-y^2}$-orbital.
c) orientation of the d_{xy}-orbital.
d) orientation of the d_{xz}-orbital.
e) orientation of the d_{yz}-orbital; anti-Hückel model.
f) orientation of the d_{xz} and d_{yz} orbitals; Dewar model.

The situations corresponding to the P-atom participation in the π-electron system of the heterocycle are shown in figure 2, following both the Fukui and the Dewar model.

---

[14] R. Vîlceanu, A. Balint, Z. Simon and M Mracec, *"Colloques internationaux du centre national de la recherche scientifique, N° 182, chimie organique du phosphore"*, *Paris*, 12—24 May, 1969, p. 39.

[15] Z. Szabadai, Maria Mracec and M. Mracec, (to be published).

[16] D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5486.

In order to decide between the two models for MO calculations for π-electronic systems we performed a PPP-calculation of the first transition in the electronic spectra of phosphabenzene, diphosphabenzene and phosphonitrile. The numerical result depends much on the choice of parameters, but a comparison of the calculated and predicted shifts in this series may allow a decision between the two models.

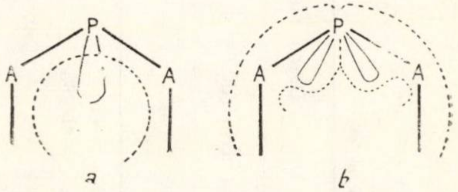


Fig. 2. — Participation of d-orbitals in the conjugated π-electronic system (A = C, N).
a) continuous conjugated system; Fukui model,
b) conjugated system interrupted at the P-atom; Dewar model.

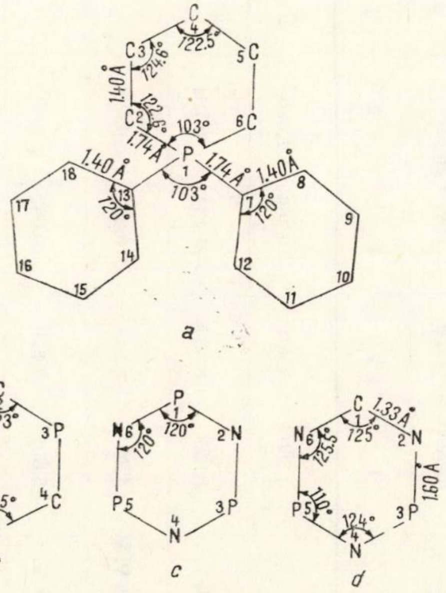

C
4
122.5°
C3
124.6°
5C
1.40Å
122.6°
C2
103°
6C
1.74Å
P
1
1.40Å
1.74Å
1.40Å
18
103°
8
13
120°
7
120°
17
9
14
16
12
10
15
11
a
1.74Å
C
2
123°
P1
109°
3P
1.74Å
127°
C6
125°
4C
1.40Å
5
C
b
P
1
N6
120°
2N
120°
P5
3P
4
N
c
C
1.33Å
1
N6
125.5°
125°
2N
1.60Å
P5
110°
124°
3P
4
N
d

Fig. 3. — Numeration of atoms, bond length and bond angles in heterocycles
a) α, α diphenyl-phosphabenzene,
b) 1,3 diphosphabenzene,
c) phosphonitrile,
d) 2,4,6-azo-3,5 phosphabenzene.

The calculations were performed by the Pariser-Parr-Pople method with parameters used in previous papers [14,17] : $I_C = -11{,}22$ eV, $A_C = 0.69$ eV, $I_P = -2.91$ eV, $A_P = 0.77$ eV, $I_N = -14.50$ eV, $A_N = 1.15$ eV, $\beta_{PC} = \beta_{PN} = -0.75$ eV, $\beta_{CC} = \beta_{CN} = -2.50$ eV. The numeration of atoms in the heterocycles for which calculations were performed, is given in figure 3, together with bond distances and valence angles for phospha-

---

[17] A. Balint, Z. Simon, and M. Mracec, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 511 (1970).

Table 1

Energies of the highest two occupied and the lowest two empty molecular orbitals (in eV)

Heterocycles		Fukui model				Dewar model			
		highest occupied		lowest empty		highest occupied		lowest empty	
		1	2	1	2	1	2	1	2
phosphabenzene		−5.790	−8.801	−0.366	1.020	−7.638	−10.763	−2.717	−2.477
α,α diphenyl-phosphabenzene	βp_c(phenyl) = −0.75eV.	−5.825	−8.833	−1.134	−0.704	—	—	—	—
	0.50eV.	−5.810	−8.818	−0.953	−0.696	—	—	—	—
	0.00eV.	−5.808	−8.816	−0.692	−0.691	—	—	—	—
1,3-diphosphabenzene		−4.561	−4.630	0.202	0.561	−8.720	−8.726	−3.610	−3.569
phosphonitrile		−3.918		0.893		−10.244*		−4.276*	
2,4,6-azo-3,5-diphosphabenzene		−4.768	−5.239	0.401	0.756	−9.430	−9.050	−3.382	−3.359

* for the Dewar model, for phosphonitrile the HO orbital and the LE orbital are triply degenerate.

benzene, [18] and phosphonitrile. [19] For diphosphabenzene and 2,4,6-azo-3,5-diphosphabenzene, where no experimental data are avalable, the bond distances are standard values while the bond anglesiwere computed by a method which minimizes steric (harmonic) strain. [20] Calculations by the Fukui model were performed also for diphenyl-phosphabenzene with three variants, corresponding to different values of the exocyclic $\beta_{P\text{-}C}$ resonance integral (−0.75 eV, −0.50 eV and O eV).

The energies of the highest two occupied molecular orbitals and for the first two free ones, calculated according to both models are listed in table 1. The first calculated transition, with and without configurational interaction, and the wavelengths of the first band of the corresponding diphenylated (dichlorinated for phosphonitrile) compounds are listed in table 2. The interaction of all monoexcited configurations was taken into account, except for diphenylphosphabenzene where we considered only the monoexcited configurations resulting from transitions between the highest occupied and the two lowest empty orbitals and for phosphonitrile, where only configurations of the same symmetry as the one for the first transition were taken into account.

Table 2

Calculated first transitions (mμ) and λ_{mx} for the first absorption band in phosphorus heterocycles

Heterocycles		Wavelengths (mμ)				
		Fukui model		Dewar model		exp.
		without CI	with CI	without CI	with CI	
phosphabenzene		369	369	498	508	409*
α,α diphenyl- -phosphabenzene	(βpc) phenyl = -0.75eV.	506	511	—	—	409
	−0.50eV.	481	486	—	—	
	0.00eV.	445	446	—	—	
1,3-diphosphabenzene		509	531	452	462	384
phosphonitrile		500	565	347	354	225
2,4,6-azo-3,5-diphosphabenzene		460	460	396	396	—

* the experimental data refer to the compounds diphenylated at the P-atom

Results and discussions. If results for phosphabenzene alone are compared (table 2), the first calculated transition, according to the Fukui model is closer to the experimental result than the one calculated by the Dewar model. For diphenyl-phosphabenzene, the only case where the calculations also refer to a diphenylated compound, the agreement is good, especially for the lowest value, $\beta_{C-P} = 0$, for the P-phenylic C resonance integral. Thus, the conjugation between the phosphabenzene cycle and the phenyl cycle should be interrupted at the P-atom, as it would result also for the Dewar model: the d_{xz} and d_{yz} P-orbitals would give only a very low overlap with the $2p_{\pi}$—C orbitals from the phenyl rings.

---

[18] J. C. J. Bart and J. J. Daly, *Angew. Chem.*, **80**, 843 (1968).

[19] H. M. Mc Geachim and F. R. Tromans, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 635.

[20] M. Mracec, Z. Simon, Z. Szabadai and A. Balint, (to be published).

When the shift of the first calculated transition for phosphabenzene, 1,3 diphosphabenzene and phosphonitrile is compared with the wavelength of the first absorption maxima of the corresponding (diphenylated) compounds, the Dewar model is clearly favoured in comparison with the Fukui model. For the Dewar model, the shift in this series is towards lower wavelength, and of correct magnitude order, while the Fukui model indicates a strong shift towards longer wavelength, in contrast to the observed shift.

The effect of configuration interaction on the first transition is rather low or even absent, except for the Dewar model calculations for phosphonitrile; the highest two occupied and the lowest two empty levels are degenerate in the last case.

The rather poor agreement between the experimental absorption maxima and the calculated first transitions in the Dewar model are probably due to the too low values chosen for the β_{C-P} (and β_{N-P}) resonance integral and for the P-atom electronegativity, I_p. The shift of the first absorption band, for the three compounds where spectral data exist, is predicted correctly by the Dewar model, and the HMO calculations with the Dewar model for stability and reactionability [10-12] yielded results as satisfactory as those with the Fukui model. Therefore, for molecular orbital calculations for π-electronic systems with pentavalent tetracoordinated P-atom (s) we would recommend the Dewar model.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *3*, 455–461 (1971)

AS-TRIAZINE DERIVATIVES WITH POTENTIAL THERAPEUTIC ACTION. XIII[1]

5-AMINO-6-ALKYL/ARYLTHIO-AS-TRIAZINE-3(2H)ONE

C. CRISTESCU and SILVIA SITARU

Chemical and Pharmaceutical Research Institute, Şos. Vitan 112
Bucharest, Romania

Received August 15, 1970

5-Amino-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H)one was prepared by ammonolysis of 5-methylthio-derivatives, without affecting the 6-alkyl/arylthio-groups.

It is known that the as-triazine derivatives are studied because of their similarity to the natural pyrimidines. [2,3]

In this work, the synthesis of one series of 5-amino-as-triazine-3(2H)one where the 6-position of the ring is replaced by alkylthio or arylthio is described now.

6-Alkyl/arylthio-as-triazine-3,5(2H,4H)dione-derivatives [4,5] (I) with phosphorus pentasulfide, in pyridine, at a molar ratio of 2 : 1 (substance : P_2S_5) lead to 5-thioxo-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3,5 (2H,4H) dione (II). Thionation studies of these derivatives emphasized some interesting results. Thus, the use of a larger amount of phosphorus pentasulfide resulted in the decrease of the yield of 5-thioxo-compound and correspondingly a higher yield of 3,5-dithioxo-compound [1,6] was observed. The content of 0.1–0.3% water in pyridine, used as reaction medium, is optimal for thionation. When anhydrous pyridine was used as a solvent, a toilsome purification of desired products was necessary, but the increase of water amount beyond 1% affected the reaction yield. These results show that the thionation is a reaction which may be applied to the as-triazine-3,5(2H, 4H)dione-6-substituted with alkylthio or arylthio-groups, with 60–90% yields.

---

[1] Part XII, C. Cristescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 311 (1971).

[2] J. Gut, "Advance of Heterocyclic Chemistry" Vol. 1 (A. R. Katritzky, Ed.) Academic Press. New York, 1963.

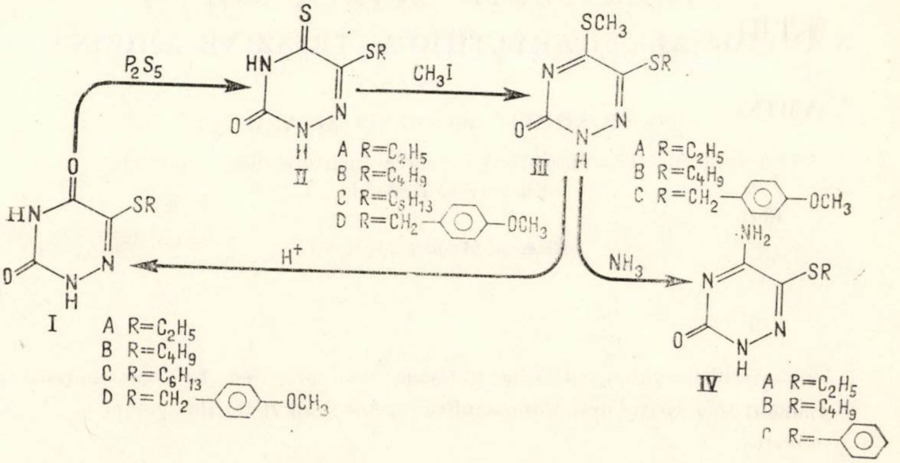
[3] C. Heidelberger, *Annual Rev. Pharmacol.*, **7**, 101 (1967).

[4] C. Cristescu and J. Marcus, *Pharmazie*, **16**, 135 (1961).

[5] C. Cristescu and T. Panaitescu, *Pharmazie*, **17**, 209 (1962).

[6] C. Cristescu and S. Sitaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 135 (1971).

The 5-methylthio-as-triazine-3(2H)one-6-alkyl/arylthio-derivatives (III) were prepared by alkylation of thioxo-derivatives II with methyl iodide in the presence of sodium hydroxide (1 Equiv.). Data on the new as-triazine intermediate are listed in tables 2 and 3.



Hydrolysis of 5-methylthio-group of III-derivatives gave 6-alkyl/arylthio-as-triazine-3,5(2H,4H)dione (I) identical in all respects with the raw material.

The lability of the 5-methylthio-group in the presence of nucleophilic reagents, facilitates its replacement with the amino-group without affecting the 6-alkyl/arylthio-groups. Thus 5-methylthio-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H)one treated with ammonia in alcoholic media, at room temperature, leads to 5-amino-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H)one (IV) with about 80% yield. Data on the new derivatives are listed in table 4.

For the group of substances herein described, some general correlations between colour and constitution may be made. The replacement of 5-oxo-group by the 5-thioxo-group in the 6-alkyl/arylthio-as-triazine-3,5(2H,4H)dione, leads to the darkening of the colour of the substances. Thus, 6-ethylthio, 6-buthylthio-, 6-n-hexylthio- or 6-(*p*-methoxybenzyl) thio-5-thioxo-as-triazine-3,5(2H,4H)dione are orange. The 6-substituted-thio-group has a weaker effect on the colour of the compounds. Alkylation of the 5-thioxo-group causes an hypsochromic change in the visible spectrum. The 5-methylthio-compounds III are pale yellow or colourless. This fact as well as the IR spectral data show that in thio-derivatives II, the sulphur is present in the thioxoform.

The infrared spectra of the compounds II—IV show an intensive absorption band at 1650—1750 cm^{-1}, indicating the oxo-structure of these derivatives.[7,8] In the oxo-thioxo-derivatives II the vibration $\tilde{\nu}(C = S)$ has been found near by 1140 cm^{-1}.

---

[7] M. Horák and J. Gut, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 1680 (1961).

[8] M. Horák and J. Gut, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 3392 (1963).

ANTITUMOROUS EVALUATION

The results obtained from the testing of compounds prepared in this investigation are shown partly in table 1. The testing was performed under the auspices of the Cancer Chemotherapy National Service Center

Table 1

Screening data *a, b*

Compound	Test system^c	No. of injection^d	Dose mg/Kg	survivors (T/C)	Animal wt. diff. in g (T−C)^e	Tumor wt. in g or Survival days (T/C)^f	T/C^a %
I−A	LE	1	400	6/6	−0.8	9.7/9.3	104
		9	400	4/6	−2.3	9.5/9.6	98
I−B	LE	1	400	4/4	0.7	9.0/9.4	95
		1	200	4/4	0.5	8.7/9.4	92
		1	100	4/4	−1.2	10.7/9.7	113
		9	200	6/6	−1.6	8.6/8.8	97
I−C	LE	1	400	4/4	−1.5	10.2/9.4	108
		1	200	4/4	0.2	9.0/9.4	95
		9	400	6/6	−2.2	8.5/8.4	101
I−D	LE	1	400	5/6	−0.3	8.4/8.7	96
		9	400	6/6	−0.3	8.4/8·6	90
II−A	LE	1	400	6/6	−2.3	8.7/9.3	93
II−B	LE	1	400	2/6	−1.7	9.0/9.6	—
		1	200	6/6	−0.7	9.3/9.6	96
		1	100	6/6	0.3	8.8/9.6	91
		9	185	4/6	0.1	8.8/9.7	90
II−C	LE	1	400	6/6	−2.6	9.3/9.3	100
II−D	LE	1	400	6/6	−1.5	9.7/8.7	111
		9	400	6/6	−4.1	7.8/9.1	—
		9	200	5/6	−2.6	8.7/9.5	86
III−A	LE	1	400	3/6	−1.6	10.0/8.7	—
		1	300	5/6	−0.5	8.4/8.6	97
		1	150	6/6	−0.9	8.3/8.6	96
		1	75	6/6	−1.0	8.5/8.6	98
III−B	LE	1	400	0/6	—	—	—
		1	200	3/6	−1.1	8.8/9.1	—
		1	100	4/6	0.7	9.5/9.1	104
		9	80	5/6	0.5	9.2/9.7	94
IV−B	LE	1	400	6/6	−0.8	9.0/9.1	98
		1	200	6/6	−0.7	8.8/9.1	96
		1	100	6/6	0.5	8.5/9.1	93
		9	400	6/6	−1.7	8.7/9.7	89
IV−C	LE	1	400	5/6	−0.4	9.0/9.7	92

a. Only a part of the data is presented.
b. Assay performed according to specifications established by CCNSC as reported in *Cancer Chemotherapy Rept.*, **25**, 1 (1962).
c. LE−L 1210 Lymphoid leukemia.
d. Total number of injections.
e. Average weight change of test group (T) minus average weight change of control (C) animals in grams.
f. Survival days for LE test systems.
g. The requirements for passing different stages of the sequential screen where the value of T/C in a single test at a nontoxic dose must be as follows: Stage 1 T/C ⩾ 125% and Stage 2 T/C⩾156% (in L 1210 lymphoid leukemia)

(CCNSC), Bethesda, Maryland. From the testing data available till now it is evident that this series of compounds possesses a reduced activity as inhibitory agents in L 1210 Lymphoid leukemia.

EXPERIMENTAL

The melting point was determined on a heating microscope stage. Analytical samples were dried at 20°/5 Torr, 8 hours over P_2O_5. The infrared spectra were measured on pressed potassium bromide disks on a Zeiss-Jena UR-10 spectrophotometer.

6-(p-Methoxybenzyl)thio-as-triazine-3,5(2H,4H)dione (I-D)

6-Mercapto-as-triazine-3,5(2H,4H)dione sodium salt [4] (30.45 g; 0.15 M) was dissolved, at 40°, in 500 ml water-ethanol (2 : 1, v/v). Freshly distilled *p*-methoxybenzyl chloride (25.3 g; 0.16 M) was added in the course of 20 minutes at 43–46°. After stirring 1 h. at 43–46°, the mixture was cooled at 4°, the precipitate was filtered and recrystallized from ethanol. Yield, 26.8 g (64%) I–D with m.p. 234–236°. A sample for analysis recrystallized from ethanol had m.p. 237–239°.

IR, $\tilde{\nu}$ max., in cm.$^{-1}$, 1720, 1750 (C = O), 3241 (N–H), 2837 (OCH_3)
$C_{11}H_{11}N_3O_3S$ *Calcd.*: C, 49.82; H. 4.11; N, 15.84; S, 12.05%;
(265.14) *Found*: C, 49.40; H, 4.00; N, 15.85; S, 12.40%.

General procedure for the preparation of 5-thioxo-6-R-thio-as-triazine-3,5(2H,4H)dione (II A-D)

0.04 M 6-R-thio-as-triazine-3,5 (2H,4H)dione[4,5] (I A–D) was dissolved in pyridine (150 ml) with a content of 0.1% water and 0.02M phosphorous pentasulfide was added at 50°. The mixture was heated under reflux with stirring. The clear orange-red solution was decanted after standing 8 hours at room temperature and concentrated at 40° under reduced pressure. The dry residue was dissolved in N/1 sodium hydroxide, treated with active charcoal, filtered and adjusted to pH 2–3 with 10% hydrochloric acid. After cooling at 4° (over night), the product was filtered and recrystallized from the solvent indicated in table 2. Yield, II A–D.

General procedure for the preparation of 5-methylthio-6-R-thio-as-triazine-3(2H)one (III A-B)

0.03 M 5-Thioxo-6-R-thio-as-triazine-3,5(2H,4H)dione was dissolved at 40° in ethanol (100 ml) and 30 ml of N/1 sodium hydroxide. A solution of methyl iodide (5 g; 0.035 M) in ethanol (5 ml) was added and the mixture was stirred at room temperature for 4 hours. The mixture was evaporated *in vacuum* and the residue was dissolved in chloroform. The chloroform solution was filtered, washed with water, dried (Na_2SO_4) and evaporated *in vacuum*. The residue was recrystallized from the solvent indicated in table III. Yield, III A–B.

5-Methylthio-6(p-methoxybenzyl)thio-as-triazine-3(2H)one (III-C)

1.4 g (0.05 M) II-D was dissolved in 40 ml water-ethanol (3 : 1 v/v) and 5.5 ml (0.05 M) N/1 sodium hydroxide. The solution was heated at 50° and methyl iodide (0.7 g; 0.05 M) in ethanol (10 ml) was added in the course of 15 minutes. The mixture was stirred 30 minutes at 45—50° and cooled at 0°. The precipitate was filtered, dried over P_2O_5 and recrystallized from ethyl acetate. Yield, 0.6 g (42%) III—C with m.p. 181—183° (dec.). A sample for analysis had the same melting point after recrystallization from ethyl acetate.

I.R., $\tilde{\nu}$ max., in cm^{-1}, 1658 (C = O), 3223 (N—H), 2837 (OCH_3)

$C_{12}H_{13}N_3O_2S_2$	*Calcd.* :	C, 48.79 ; H, 4.43 ; N, 14.22 ; S, 21.71% ;
(295.38)	*Found* :	C, 49.10 ; H, 4.50 ; N, 14.30 ; S, 21.35%.

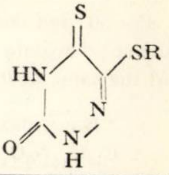
Hydrolysis of 5-methylthio-6-R-thio-as-triazine-3 (2H)one

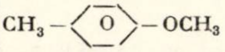
0.001 M of III A—C was boiled with 8 ml ethanol and 0.5 ml 10% hydrochloric acid for 30 minutes. The solution was evaporated under reduced pressure and the residue was recrystallized. Yield, 6-R-thio-as-triazine-3,5(2H,4H)dione (I A, B, D) without depression of melting point when mixed with an authentic sample.

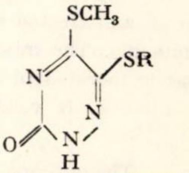
General procedure to the preparation of 5-amino-6-R-thio--as-triazine-3 (2H)one (IV A-C)

0.02 M 5-Methylthio-6-R-thio-as-triazine-3(2H)one was placed into a steel bomb chilled to 0° and treated with an absolute solvent (150 ml) previously saturated at 0° with dry ammonia. The mixture was kept standing at room temperature for 6 days. The solvent was evaporated *in vacuum* and the residue was recrystallized from the solvent indicated in table 4. It yielded IV A—C.

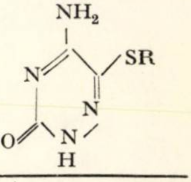
The authors gratefully acknowledge the help of Dr. Harry B. Wood Jr. of the Cancer Chemotherapy National Service Center, National Institute of Health, Bethesda, Md., in the antitumor screening data and of Mrs. Cornelia Ioan of the Analytical Department of our Institute for elemental analyses.



Compd.	R	Raw material	Reaction time hr.	Recrystn. solvent	Yield %	M.p. °C	Formula
II–A	C_2H_5	I–A	3.5	iso-PrOH	90	226–8(dec)	$C_5H_7N_3OS_2$
II–B	C_4H_9	I–B	3.0	EtOH	80	244–6(dec)	$C_7H_{11}N_3OS_2$
II–C	C_6H_{13}	I–C	3.5	EtOH	80	246–8(dec)	$C_9H_{15}N_3OS_2$
II–D		I–D	4.0	EtOH	60	227–9(dec)	$C_{11}H_{11}N_3OS_2$



Compd.	R	Raw material	Recrystn. solvent	Yield %	M.p. °C	Formula
III–A	C_2H_5	II–A	iso-PrOH	80	178–180	$C_6H_9N_3OS_2$
III–B	C_4H_9	II–B	EtOH	60.5	110–111	$C_8H_{13}N_3OS_2$



Compd.	R	Raw material	Recrystn. solvent	Yield %	M.p. °C	Formula
IV–A	C_2H_5	III–A	EtOH : H_2O(10 : 2)	80	256–258(dec.)	$C_5H_8N_4OS$
IV–B	C_4H_9	III–B	EtOH :H_2O(10 : 1)	80.4	235–237(dec.)	$C_7H_{12}N_4OS$
IV–C	C_6H_5	see ref. 1	EtOH	80	262–263(dec.)	$C_9H_8N_4OS$

Table 2

5-Thioxo-6-R-thio-as-triazine-3.5 (2H-4H)dione

Analyses										
Calcd. %				Found %				IR ; KBr, in cm^{-1}		
C	H	N	S	C	H	N	S	C = O	C = S	N − H
31.37	3.72	22.20	33.88	31.00	3.90	22.50	33.60	1 700	1 137	3 241
38.68	5.10	19.13	29.05	38.90	5.00	19.60	28.80	1 691	1 137	3 250
44.05	6.16	17.12	26.13	44.30	6.20	17.13	25.90	1 712	1 141	3 233
46.95	3.94	14.93	22.78	47.20	4.10	15.10	22.90	1 750	1 145	3 258

Table 3

5-Methylthio-6-R-thio-as-triazine-3(2H)one

Analyses									
Calcd. %				Found %				IR ; KBr. in cm^{-1}	
C	H	N	S	C	H	N	S	C = O	N−H
35.44	4.46	20.67	31.54	35.00	4.60	20.90	31.30	1 687	3 187
41.53	5.66	18.16	27.72	41.80	5.80	18.10	27.20	1 683	3 174

Table 4

5-Amino-6-R-thio-as-triazine-3(2H)one

Analyses									
Calcd. %				Found %				IR ; KBr. in cm^{-1}	
C	H	N	S	C	H	N	S	C = O	N−H
34.87	4.68	32.53	18.61	34.90	4.80	32.70	18.57	1 658	3 258
41.98	6.04	27.92	16.00	42.20	6.20	28.10	16.10	1 650	3 225
49.07	3.65	25.44	14.55	49.20	3.70	25.40	14.70	1 708	3 258

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 3, 463–470 (1971)

ANALYTICAL STUDY ON PHENYL-ACETYLCARBINOL

L. FEY, IUDITA SZŰCS and L. SZOTYORI

Chemical Pharmaceutical Research Institute, Cluj, Str. Fabricii 126
and
Laboratory of Organic Chemistry of the ,,Babes-Bolyai'' University,
Cluj, Str. Arany János 11

Received Mai 25 1970

The authors developed an analytical method for the determination of 1-phenyl-1-hydroxy-propan-2-one (I), based on the selective oxidation of α-ketol group by periodic acid. The volumetrical alternative of this method was used for the isolated compound I while for its determination from the fermentation liquors, or from crude extracts, a spectrophotometrical alternative was worked out, which makes possible the selective determination of I beside the fermentation by-products.

The phenyl-acetylcarbinol-(1-phenyl-1-hydroxy-propan-2-one)- (I) is the principal intermediate in almost all important methods of ephedrine syntheses. Usually, it is obtained microbiologically, by fermentation of some sugar solutions in the presence of benzaldehyde. There are several analytical methods for the determination of I, however, each has its own blind spots; those based on the oxidation by the Fehling solution,[1] or by iodine, [2] as well as the polarographical methods [3,4] and that with hydroxylamine, [3] are not selective enough in the conditions used, namely for the determination of I from the fermentation liquors. The paper-chromatographical methods [5,6] take too much time, being thus inadequate for controlling the fermentation processes. For Gröger's colorimetrical method with creatine and α-naphthol, a chromatographical separation of the compounds is first necessary, if acetyl-benzoyl and acetoine are present in the solution, these compounds being the usual by-products formed during the fermentation. On the other hand, the intensity of the color is changing in time, therefore one should use freshly prepared reference standards of the highly purified substances for each analysis. However since the pure compound decomposes quite easily, it is difficult to get -(or to prepare)- and to store a standard.

---

[1] C. Neuberg and H. Ohle, *Biochem. Z.*, **128**, 610 (1922).
[2] P. F. Smith and H. Hendlin, *J. Bacteriol.*, **65**. 440 (1953).
[3] O. Hanc and B. Kakáč, *Naturwiss.*, **43**, 498 (1953).
[4] L. Molnár and Š. Bauer, *Chem. Zvesti*, **7**, 289 (1953).
[5] G. Bauerová and Š. Bauer, *Chem. Zvesti*, **12**, 366 (1958).
[6] K. Macek, S. Vaněček and H. Bečvařova, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 311 (1964).
[7] D. Gröger and D. Erge, *Pharmazie*. **20**, 92 (1964).

In order to avoid the above inconveniences of the known analytical methods and consequently, to develop an efficient analytical method for the isolated phenyl-acetylcarbinol or directly from the fermentation liquor, we have studied its reaction with the periodic acid.

Clutterbuck[8] has reported the first data referring to the analytical determination of some α-dioxo- and α-hydroxy-keto-derivatives, by their oxidation with periodic acid. Thus, he has described analytical methods for the determination of the benzoine, acetoine and some of their derivatives, using the oxidation reaction of periodic acid. Obviously, we could expect that the analogous reaction of I:

$$C_6H_5-CHOH-CO-CH_3+H_5IO_6 \rightarrow C_6H_5-CHO+CH_3-COOH+HIO_3+ \\ +2H_2O$$

should take place easily and quantitatively. Indeed, using a 5—10 per cent periodic acid excess, and titrating the excess, after neutralization of the solution with sodium bicarbonate, using sodium arsenite 0.1 N, the reagent consumption was exactly stoichiometrical after a short reaction time, at room temperature, for $1-3\times10^{-2}$ mol/l concentrations. No more periodic acid is consumed either by increasing its excess to 500 per cent, or by increasing the reaction time to 2 hours, consequently no superoxidation reactions can be caused by these factors. On the basis of the above observations, a volumetrical method for the quantitative determination of I was developed. (For details see the experimental part and table 1).

In order to use the above method also for the analyses of the fermentation liquors, where the concentration of I is usually very small (1—10 mg/ml), we have developed a spectrophotometrical variant of the periodic method. We have also studied the selectivity of this alternative in the presence of the most important fermentation by-products.

The specific absorptivity obtained for a solution of I, which was previously oxidized quantitatively by the periodic acid in excess, as compared to a solution of the reagent in its initial concentration, can be expressed by the following equation:

$$A_{0x}=\frac{c}{100}(A^{V}-\Delta A) \qquad (1)$$

where:

c — the concentration of I in per cent;

A^{V} — the specific absorptivity of the benzaldehyde, recalculated in equivalent of I;

ΔA — a correction, corresponding to the absorptivity difference between the periodic and iodic acids at the same wavelength, recalculated in equivalent of I.

---

[8] P. W. Clutterbuck and F. Reuter, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1467.

A^r and ΔA have been determined using pure compounds in aqueous solutions at 250 nm (the absorptivity maximum of the benzaldehyde), and the following values have been obtained :

$A^r = 884$ and $\Delta A = 123$. Replacing these values in equation (1), the concentration of I can be obtained as :

$$c = \frac{100\ A_{0x}}{761} \text{ (at } \lambda = 250 \text{ nm)} \qquad (2)$$

In order to establish the time necessary for the quantitative oxidation in the highly diluted solutions, we accomplished a kinetic study of the oxidation process, by following the variation in time of the specific absorptivity of a 3.58×10^{-5} mole/l of I and 4.30×10^{-4} mole/l of periodic acid solution at 22.6°.A first order kinetic curve was obtained with respect to the carbinol concentration. The pseudo-unimolecular rate constant of 0.053 min^{-1} and the corresponding second order one, of $1.25 \times 10^2\ \text{mole}^{-1}$ min^{-1} indicate that in order to obtain in 10 minutes a conversion of at least 99.9 per cent, one must use a periodic acid solution of minimum 5×10^{-3} mole/l, in high excess. Indeed, very precise and perfectly parallel results have been obtained in these conditions for a lot of different determinations (see the experimental part).

Gröger [7] and Bečvářová [9] have demonstrated chromatographically that beside the main product I, there are also three by-products forming, namely, acetyl-benzoyl (II) (maximum 3 per cent as compared to the quantity of I), small traces of acetoine (III) and high quantities of benzyl alcohol (IV). Consequently, it was necessary to establish the accuracy and the selectivity of our method for the determination of I in the case of the following mixture :

$C_6H_5-CHOH-CO-CH_3$	phenyl-acetylcarbinol (I)
$C_6H_5-CO-CO-CH_3$	acetyl-benzoyl (II)
$CH_3\ -CHOH-CO-CH_3$	acetoine (III)
$C_6H_5-CH_2-OH$	benzyl alcohol (IV)
C_6H_5-CHO	benzaldehyde (V)

The own extinctions at 250 nm of the compounds II and IV are interferring in the conditions used. (The other compounds which do not the Ar—Co— grouping, have negligible extinctions at this wavelength.) Taking into account that during the oxidation, benzaldehyde is formed only from the compound I, the analyses of the mixture can be carried out accepting the following arguments :

The specific absorptivity of the mixture before the oxidation can be expressed by the equation :

$$A_0 = \frac{cA_0^I}{100} + A_{inv} \qquad (3)$$

---

[1] H. Bečvařova, O. Hanc and K. Macek, *Folia Microbiol.* (*Praha*), **8**, 165 (1963).

where :

c — the concentration of I in per cent;

A_0^I — the specific absorptivity of I;

A_{inv} — the contributions of the compounds II and V to the extinction, before the oxidation.

Assuming that A_{inv} does not change (it is invariant) during the oxidation process, the specific absorptivity resulted after the oxidation by the periodic acid can be expressed as follows :

$$A_{0\mathrm{x}} = \frac{cA^V}{100} - \frac{\Delta c\,\Delta A}{100} + A_{\mathrm{inv}} \tag{4}$$

where c is the variation in the concentration of the periodic acid during the oxidation, in equivalent of I.

Taking into account that the periodic acid is used almost exclusively for the oxidation of the carbinol (only small traces of acetoine are present) as well as that ΔA is a relatively small correction, the approximation that $\Delta c\,\Delta A = c\,\Delta A$ is a quite good one, and therefore :

$$A_{0\mathrm{x}} = \frac{c\,(A^V - \Delta A)}{100} + A_{\mathrm{inv}} \tag{5}$$

Combining equations (3) and (5), the concentration of I can be written as :

$$c = \frac{100\,(A_{0\mathrm{x}} - A_0)}{A^V - A_0^I - \Delta A}. \tag{6}$$

A_0^I was determined on a pure compound, obtaining a value of 16 at 250 nm. Substituting now the experimental values for A^V, A_0^I and ΔA, respectively, the following simple expression for the concentration of I can be obtained :

$$c = \frac{100\,(A_{0\mathrm{x}} - A_0)}{745}. \tag{7}$$

In other words, the carbinol content can be given by determining the specific absorptivities before and after the periodic oxidation, respectively. As it was shown, the deduction of the expression (7) implies no reaction between the acetyl-benzoyl and periodic acid; only in this case the invariance of the A_{inv}, and therefore the approximation that $\Delta c\,\Delta A = c\,\Delta A$ is valid. Indeed, Clutterbuck's works[8], as well as Shiner's kinetic study[10] on the oxidation of some α-diketones, have demonstrated that II reacts much more slowly with the periodic acid than does compound I.

---

[10] V. J. Shiner and C. R. Wasnurth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 37 (1959).

Nevertheless, in order to prove the validity of our approximation, we have determined the rate constant of the reaction between periodic acid and the compound II, by following the decrease in time of the specific absorptivity of a solution in which the following reaction takes place :

$$C_6H_5-CO-CO-CH_3+H_5IO_6 \rightarrow C_6H_5-COOH+CH_3-COOH+$$
$$+HIO_3+H_2O$$

The second order rate constant obtained at 22° is only of 6.8 mol^{-1} min^{-1}, that is 20 times smaller than that obtained for the reaction of I. Additionally, the absorptivity of II is much smaller than that of benzaldehyde ($A = 398$ at 250 nm ; $A_{max} = 453$ at 260 nm), therefore the variation of A_{inv} during oxidation is really negligible. In order to check in practice, how benzoyl-acetyl content affects our measurements, we have determined the concentration of I in different mixtures of I and II. This series of experiments has confirmed (see table 4) that in the case of 32 per cent c_{II}/c_{I} ratio, the error is only − 3.7 per cent, but when this ratio is less than 10 per cent—as usually in practice—, the effect of II is practically imperceptible.

According to Gröger, [7] an ethereal extraction of the fermentation liquors should be carried out prior to the analyses. We have applied this method, although the distribution of I between water and dimethylether is less favourable than in the cases of other solvents (dichloromethane, benzene) but ether ensures a more clearly cut and rapid separation of the layers ; besides, the carbohydrates from the fermentation liquours are not in the least extracted and they remain in the aqueous phase.

EXPERIMENTAL

1-Phenyl-1-hydroxy-propane-2-one (*I*)-(*phenyl-acetylcarbinol*) was purified according to Neuberg's method [1], by transforming a crude product into the bisulphite derivative of I, which was decomposed by sodium bicarbonate, and the obtained I was distilled under reduced pressure. The fraction with $b.p._2$ 91.5° is chromatographically uniform, [7] 98.6 per cent pure.

1-Phenyl-propane-1,2-dione (*II*)-(*acetylbenzoyl*). According to Wegmann, [11] it was prepared from I by oxidation with copper acetate. n_D^{20} 1.5335 (Lit.[12] n_D^{10} 1.53698) ; $b.p._{740}$ 222°, $b.p._3$ 66.5–67° (Lit. [13] $b.p._{740}$ 222°).

The volumetrical method for determination of the phenyl-acetyl-carbinol (*I*). 70–150 mg of I was dissolved in 25 ml water by vigurous stirring ; 25 ml of 0.1 N periodic acid was then added. After 10–15 minutes, 2 g of sodium bicarbonate was introduced and after stirring 1 g potassium iodide was added and the free iodine was titrated with a 0.1 N sodium arsenite solution, using a biamperometrical — (Dead-Stop)—indication or a visually one (without indicator) : 1 ml of 0.1 N periodic acid is equivalent to 0.00750 g I. The results of a series of determinations are shown in table 1.

---

[11] J. WEGMANN and H. DAHN, *Helv. Chim. Acta*, **29**, 101 (1946).

[12] K. ANWERS, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **51**, 1122 (1918).

[13] "Dictionary of Organic Compounds", Ed. I. HEILBRON and H. M. BUNBURY, vol. I, London, 1946, p. 21.

Table 1

Quantitative determination of the pheny-acetylcarbinol by the volumetrical alternative of the periodic acid method

No.	Weight g	Found per cent	Error as compared to the average, per cent
1	0.0997	98.2	−0.4
2	0.1180	97.9	−0.7
3	0.1283	99.2	+0.6
4	0.1205	98.9	+0.3
5	0.1234	98.2	−0.4
6	0.1509	99.0	+0.4
7	0.1751	98.6	0.0
	Average :	98.6±	0.2 %*

* Standard deviation

The spectrophotometrical method for determination of I

a) *The verification of the validity of the equation (1) on pure compound.* 10 ml of aqueous solutions containing 0.167−1.670 mg of I were treated with 1.00 ml of 0.1 N periodic acid solution. After 10 minutes, the volume was completed to 100 ml, and the specific absorptivity was determined comparing to a blank, with 1.00 ml of 0.1 N periodic acid in 100 ml water. The concentration of I was calculated according to equation (2). The results of a series of determinations are shown in table 2.

Table 2

Quantitative determination of the phenyl-acetylcarbinol by the spectrophotometrical alternative of the periodic acid method

No	Weight mg/100 ml	Found		Error as compared to the average, per cent
		A_{ox}	per cent	
1	0.167	748	98.2	−0.4
2	0.334	748	98.2	−0.4
3	0.430	738	97.0	−1.6
4	0.501	738	97.0	−1.6
5	0.815	765	100.5	+1.9
6	0.882	760	100.0	+1.4
7	1.670	759	99.8	+1.2
			Average :	98.7 ±0.5 %*

b) *Crude products* were analysed according to the above (a) procedure, the absorptivity being determined on the solution also after the oxidation. Results were calculated using equation (7). The results obtained for a series of products formed during the syntheses of the ephedrine are shown in table 3.

Table 3

Phenyl-acetylcarbinol content in some crude products from the Ephedrin syntheses

Charge no	Found	
	Volumetrically per cent	Spectrophotometrically per cent
E−1	54.6	54.3
E−2	69.5	68.1
E−3	72.0	67.5
E−4	47.7	46.8
E−5	39.4	37.7

c) *The verification of the effect of the acetyl-benzoyl was* carried out by determining the concentration of I, similarly to the method given (a), using solutions of 1.081 mg of I and different quantities of II. The results obtained are shown in table 4.

Table 4

Effect of acetyl-benzoyl on the results

No	Weight		Ratio II/I per cent	Found I per cent
	I mg/100 ml	II mg/1000 ml		
1	1.081	0.000	0.0	100.0
2	1.081	0.069	6.4	99.8
3	1.081	0.138	12.8	99.2
4	1.081	0.208	19.2	98.5
5	1.081	0.277	25.6	97.3
6	1.081	0.346	32.0	96.3

d) *The determination of I from the fermentation liquors.* 2.00 ml of the fermentation liquor (1−6 mg/ml of I) were extracted with 40 ml ether in four portions. The united ethereal extracts were washed with 10 ml water, and the obtained ethereal solution was introduced in a 100 ml volumetric flask ; 5 ml water were then added and the ether was removed on a water bath. The volume was completed to 100 ml and the absorptivity at 250 nm was determined ; 10.0 ml of the solution was treated with 1.00 ml of 0.1 N periodic acid. After 10 minutes the volume was completed to 100 ml, and the absorptivity was determined as compared to a solution of 1.00 ml of 0.1 N periodic acid in 100 ml water. The concentration of I was calculated using equation (7). The results obtained for a series of parallel determinations on a solution are shown in table 5.

Table 5

Quantitative determination of the phenyl-acetylcarbinol from the fermentation liquor

No	Found I g/l	Error as compared to the average, g/l
1	5.39	+0.06
2	5.22	−0.11
3	5.22	−0.11
4	5.28	−0.05
5	5.42	+0.09
6	5.41	+0.08
7	5.40	+0.07

Average : 5.33 ±0.03* g/l

* Standard deviation

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur des feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

NOTE POUR LES AUTEURS

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Correction

To « Contribution to Parsons Treatment "General Equations for the Kinetics of Electrode Processes" » by I. H. Plonski published in Revue Roumaine de Chimie, **14**, 569–681 (1969)

Page	Line	Read
571		$x'X + b'B^{z} + \lambda_k e^{-} \longrightarrow A^{(b'z-\lambda_k)}$ (3)
571	6	$\left(\frac{b}{\nu} - b'\right) B^{z}$
574	5	. . . reaction (3) needs $x'X$ and $b'B^{z}$ . . .
574		$\vec{i} = \frac{n}{\nu} F a_X^{x'} a_B^{b'} \vec{K} \frac{kT}{h} \exp(-[\Delta G_1^{\neq} + (1-\beta)p + \lambda_k \beta \Delta\Phi F]/RT)$ (12)
574	12	The values of x', b', w' and c' may be obtained . . . .
574		$\left(\frac{\partial \ln \vec{i}}{\partial \ln a_B}\right)_{\Delta\Phi, T, a_X} = b' - \frac{(1-\beta)}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial \ln a_B}\right)_{\Delta\Phi, T, a_X}$ (15)
575		$\bar{\mu}_2^0 = \mu_2^0 + \frac{c'}{c}(bz-n)\Phi_S F$ (16)
575		$\bar{\mu}_Q^0 = \mu_Q^0 + \frac{c'}{c}(bz-n)\Phi_S F + q$ (17)
575		$\bar{\mu}_P^0 = \mu_P^0 + \left[\frac{c'}{c}(bz-n) + \lambda_A\right]\Phi_S F - \lambda_A \Phi_M F$ (18)
575		$\overline{\Delta G_2^{\neq}} = \bar{\mu}_A^0 - \bar{\mu}_2^0 = \bar{\mu}_Q^0 - \bar{\mu}_2^0 + (1-\beta)(\bar{\mu}_P^0 - \bar{\mu}_Q^0) = \Delta G_2^{\neq} + \beta q + (\beta - 1)\lambda_A \Delta\Phi F$ (19)
577	27	5. K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Izdatelstvo Khimia, Moscow, 1957, p. 177.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

1971 JUN 10

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, I, Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes +2 pl., 41 lei, IIe vol., 1965, 1962 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol., 1967, 773 p. 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique, Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA. **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

ION V. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 4 pl. 30 lei.

I.P.I. c. 6177

43 436

Lei 25.—

F 1103

04

REFERALVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 16
N° 4
Avril 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 16, 471–640 (1971), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

I. G. MURGULESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. EM. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, I. D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

La Revue Roumaine de Chimie paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicule ou abonnements) sera adressée à Întreprinderea de comerţ exterior — LIBRI. Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 16, N° 4 **Avril 1971**

Page

TATIANA ONCESCU und M. EIGEN, Der Einfluss des Wassers auf die Kinetik der Magnesium-Murexid-Komplexbildung in Methanol 473–480

M. ŽAUCER and A. AŽMAN, Calculation of the proton chemical shift in hydrogen bonded system 481–482

J. ZSAKÓ and Z. FINTA, Homogeneous kinetics with programmed temperature variations. II. Integral method for simple reactions with linear temperature variation program 483–494

E. I. SEGAL, Cinétique des réactions monomoléculaires superficielles en courant, accompagnées d'une augmentation du nombre des molécules. II . . . 495–506

T. CHIRULESCU, An alternative current permeameter 507–511

P. SPACU and CRISTINETA MĂRCULESCU, Contributions to the synthesis of some s-triazine derivatives and their behaviour towards Cu ions . . 513–518

S. SOLACOLU, R. DINESCU, A. BĂRBULESCU et MARIANE KEUL, Équilibres thermiques de phase du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ et leurs applications aux superréfractaires zirconiques stabilisés 519–526

CONST. GH. MACAROVICI and ENIKÖ B. MÁTHÉ, Coordination compounds of iron (III) with tetradentate Schiff bases 527–534

L. FILIPESCU and E. PINCOVSCHI, Considerations concerning the equilibrium of the $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$ system. I. Equilibrium diagrams 535–543

L. CAMPANELLA and G. De ANGELIS, Polarographic behaviour of pyridinemonocarboxylic acids . . . . R 545–557

C. LITEANU et ELENA HOPÎRTEAN. Étude des électrodes membranes polymère + plastifiant. VII. Comportement électrodique de la membrane en PCV + tricrésylphosphate envers quelques cations métalliques . . . 559–563

D. COSTACHE, Kinetic measurement of cobalt traces. VI. With trisazoic derivative . . . . R 565–568

E. POPPER, L. ROMAN, P. MARCU, M. BOJIȚĂ et MARIA ȘERBAN, L'étude conductométrique des réactions du Pb(II), Hg(II) et du Cd(II) avec des réactifs organiques soufrés 569–575

CONST. GH. MACAROVICI et MARIA ZAHARESCU, Contribution à l'étude du système binaire $NiO-TiO_2$ 577–583

CR. SIMIONESCU, AMALIA CRUSOS et D. FELDMAN, Greffage mécanochimique des polyoxyméthylènes. III. Étude de la destruction mécanochimique du Delrin-500 585–595

Rev. Roumaine Chim. **16, 471–640 (1971), Bucarest**

I. HAIDUC and H. GILMAN, The reaction of pentachloropyridine with some organolithium compounds 597–600

A. BALINT and Z. SIMON, Molecular orbital calculations, UV and IR spectra of some new 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone derivatives with electron-donor and electron-acceptor groups 601–614

CĂTĂLINA DEMETRESCU, C. CHIRIȚĂ et IOANA ȘARAMET, Synthèses dans la classe des *p*-fluoro-diphénylsulfones. II. Nouveaux esters N-phénylsulfonyl-phényl-O-alcoyl-carbamiques à importance thérapeutique . . 615–623

S. TĂTARU, B. DAVID et GH. FILIP, L'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions en présence des anions SO_4^{2-} 625–630

I. NIEDERKORN, La détermination de la concentration de l'uranium des différents matériaux par la mesure des radiations *alpha, bêta* et *gamma* 631–639

Revue Roumaine de Chimie, 16, 4, 473–480 (1971)

DER EINFLUSS DES WASSERS AUF DIE KINETIK DER MAGNESIUM-MUREXID KOMPLEXBILDUNG IN METHANOL

TATIANA ONCESCU * und MANFRED EIGEN

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Eingegangen am 7. November 1970

Mithilfe der Temperatursprung-Relaxationsmethode wurde die Kinetik der Reaktion von Murexid mit Mg^{2+} in Methanol-Wasserlösungen untersucht. Anhand der numerischen Werte der Gleichgewichtskonstante des Murexidkomplexes und der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination und Dissoziation wird der Reaktionsmechanismus diskutiert.

Magnesium-Murexid Komplexe in wäßriger Lösung sind sehr instabil ($K_{ML} < 1$). Nach Geier [1] findet man selbst bei Lösungen der Konzentration $c_M^0 = 2.10^{-1}$ M und $c_L^0 = 10^{-4}$ M keinen Relaxationseffekt. Im Gegensatz dazu zeigt sich aber, daß in Methanol als Lösungsmittel, Murexid relativ stabile Komplexe mit Magnesium bildet und somit Gleichgewicht und Kinetik hier sehr gut untersucht werden können. Derartige Untersuchungen sind kürzlich ausgeführt worden.[2] Dabei stellt sich heraus, daß man bei Untersuchungen in Methanol sehr auf die Reinheit des Lösungsmittels achten muß. Insbesondere können bereits geringe Mengen von Wasser die quantitativen Aussagen erheblich beeinflussen. Zweck der vorliegenden Untersuchungen war, den Einfluß von Wasser anhand des Beispiels der Mg-Murexid Komplexbildung in Methanol einmal quantitativ zu bestimmen.

EXPERIMENTELLES

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_{ML} wurde das Murexid spektralphotometrisch (unter Verwendung eines Cary-14-Gerätes) mit Magnesiumperchlorat titriert. Die Titration kann direkt unter Verwendung von Mikroliterpipetten in Meßküvetten (3 ml) ausgeführt werden. Natürlich müssen bei der Berechnung der Extinktionswerte die Korrekturen für die Verdünnung der Lösungen berücksichtigt werden.

---

* Gegenwärtige Adresse : Laboratorium für physikalische Chemie, Universität Bukarest, Bd. Republicii 13.

[1] G. Geier, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 94 (1968).

[2] R. Winkler, Dissertation, Göttingen-Wien (1969).

Die kinetischen Messungen wurden mit einem Temperatursprung-Relaxationsspektrometer ausgeführt.[3] Die beobachteten Relaxationseffekte sind—sowohl für Methanol-Wasserlösungen als auch für reines Methanol — durch eine einzige Relaxationszeit charakterisiert. In unseren Experimenten enthielt das reine Methanol nur 0,03 % Wasser, das mithilfe der Karl Fischer Methode bestimmt wurde.

ERGEBNISSE

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wird die Zeitkonstante τ mit zunehmender Wasserkonzentration kleiner. Bei höheren Wasserkonzentrationen werden die gemessenen Relaxationszeiten so klein, daß sie in den Bereich der Aufheizzeit der Lösung fallen. Da Murexid in Methanol mit nahezu allen Kationen Komplexe bildet, konnte man nur bei niedriger Ionenstärke arbeiten ; das bedingt eine relativ lange Aufheizzeit.

Tabelle 1

Die Zeitkonstante des Mg-Murexid Systems in Methanol-Wasser

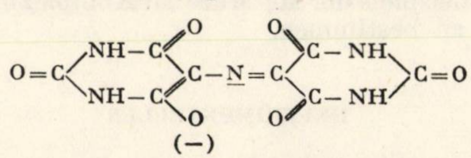
$T = 25°C$; $C^{\circ}_{Mg} = 8 \times 10^{-5}$M; $C^{\circ}_{Mur} = 3.1 \times 10^{-5}$ M;

C_{H_2O} %	τ chem [msec]	R [kΩ]	τ Aufheizzeit [msec]
0,03	3,2	54	0,30
0,75	1,5	57	0,32
1,5	0,98	59	0,33
3,0	0,72	61	0,34
5,0	0,55	64	0,35
7,0	0,50	67	0,37
10,0	0,45	69	0,38

Für die kinetischen Untersuchungen wurden Wasserkonzentrationen von 1,5% und 5% gewählt.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_{ML}

Das Murexidion hat die folgende Strukturformel :



Es bildet unter geeigneten Konzentrationsbedingungen einen 1 : 1 Komplex mit Magnesium in Methanol. Magnesium unterscheidet sich darin von Ca^{2+}, das unter nahezu allen praktisch einstellbaren Konzentrationsbedingungen 1 : 2 Komplexe in Methanol bildet. Für Mg^{2+} würden diese erst bei hohen Murexidkonzentrationen auftreten. Wegen der hohen Absorption dieser Lösungen sind quantitative Messungen schwierig.

---

[3] M. Eigen und L. de Maeyer, in : „Technique of Organic Chemistry" Vol. VIII, Ed. A. Weissberger, Interscience Publishers, New York, London 1963, Part II, S. 895.

Die Komplexbildung findet in zwei Stufen statt :
1. Ionenpaarbildung und Substitution in der äußeren Solvatschale :

$$M^{2+}_{\text{solv}} + L^{-}_{\text{solv}} \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} (M \text{ solv } L)^{+}_{\text{solv}} \tag{1}$$

2. Substitution in der inneren Koordinationsschale des Metallions (geschwindigkeitsbestimmender Prozeß) :

$$(M \text{ solv } L)^{+}_{\text{solv}} \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} ML^{+}_{\text{solv}} + \text{solv} \tag{2}$$

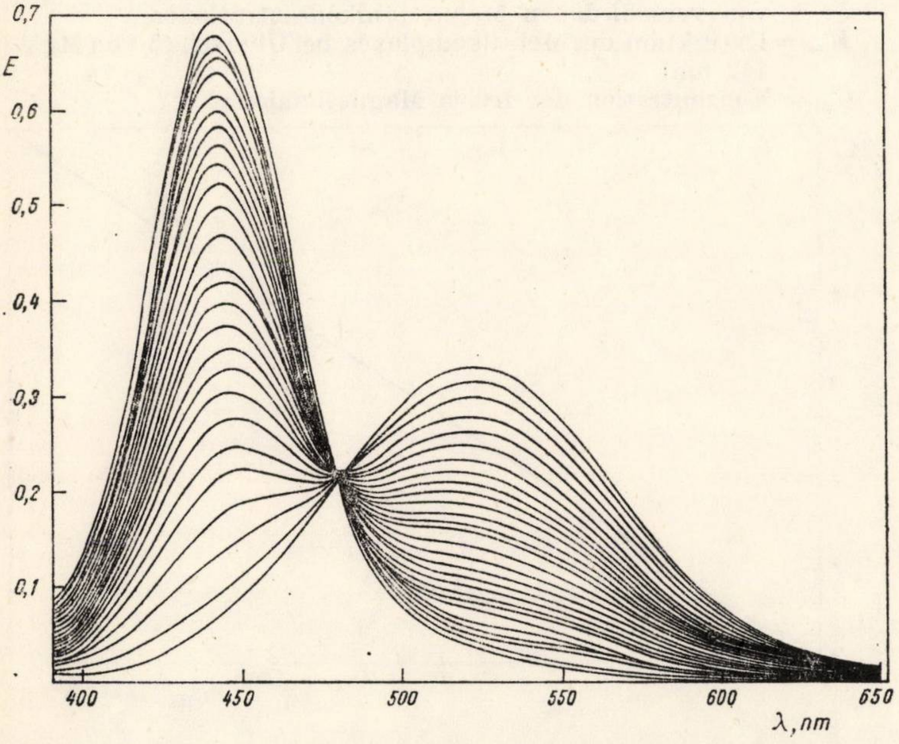


Abb. 1. – Spektralphotometrische Titration von Murexid mit Mg^{+2} bei 25°C.

Messen kann man nur die Gleichgewichtskonstante K_{ML} der Bruttoreaktion :

$$M^{+2}_{\text{solv}} + L^{-}_{\text{solv}} \underset{k_D}{\overset{k_R}{\rightleftharpoons}} ML^{+}_{\text{solv}} + \text{solv} \tag{3}$$

Zu diesem Zweck wurde das Murexid mit Magnesiumperchlorat bei den zwei bereits angegebenen Wasserkonzentrationen spektralphotometrisch titriert. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 1 wiedergegeben (als Beispiel : 1,5% Wasserkonzentration).

Nach der Gleichung:

$$K_{ML}C_M = \frac{E - E_0}{E_\infty - E} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \tag{4}$$

muß man bei der Auftragung von $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ *vs* C_M eine Gerade erhalten, deren Steigung die Assoziationskonstante K_{ML} ergibt.

α = Assoziationsgrad des Metallkomplexes
E_0 = Extinktion der reinen Murexidlösung bei 442 nm (Wellenlänge der Maximalabsorption des Magnesium-Murexidkomplexes)
E = Extinktion des Metallkomplexes bei 442 nm nach Zugabe von verschiedenen Magnesiumkonzentrationen
E_∞ = Extinktion des Metallkomplexes bei Überschuß von Mg^{+2} (bei 442 nm)
C_M = Konzentration der freien Magnesiumionen

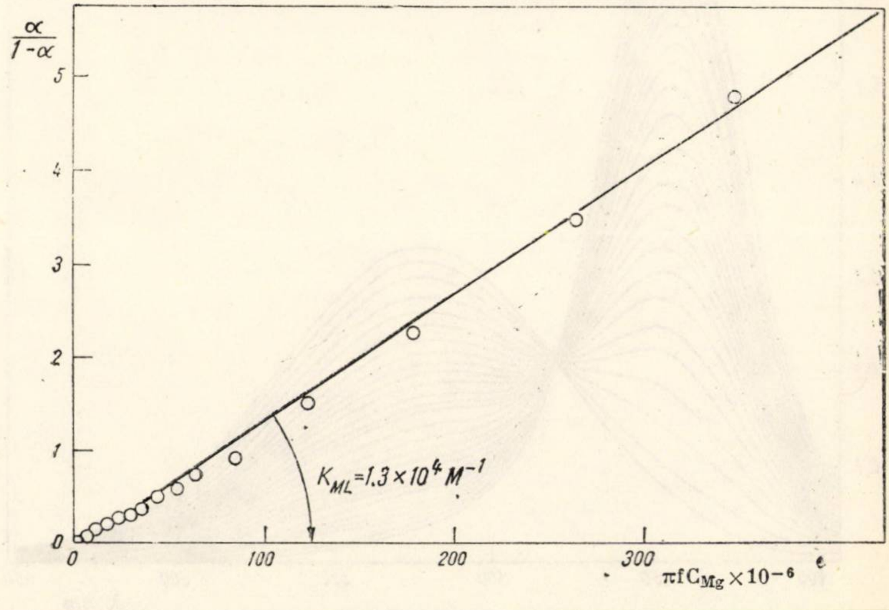


Abb. 2. — Extinktionsverhältnis $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$ als Funktion der Konzentration von freiem Mg^{+2}.

Zur Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K_{ML} wählt man als Abszisse zweckmäßig $\pi f \times C_M$, wobei πf das Produkt der Aktivitätskoeffizienten $\frac{f_M f_L}{f_{ML}}$ ist. Die Aktivitätskoeffizienten wurden nach Debye und Hückel berechnet. Aus Messungen folgt, daß derartige Berechnungen bei den hier verwandten Konzentrationen zuverlässig sind. Man erhält so die Werte $K_{ML} = 5{,}9 \times 10^4 M^{-1}$ für die Wasserkonzerntration 1,5% und $K_{ML} = 1{,}3 \times 10^4 M^{-1}$ für die Wasserkonzentration 5%. In Abbildung 2 ist die Auftragung nach Gleichung (4) für die Wasserkonzentration von 5% als Beispiel aufgeführt.

Die Stabilitätskonstante K_{ML} ist bei der höheren Wasserkonzentration etwa fünfmal kleiner als bei der niedrigeren.

Kinetische Messungen

Für die reziproke Relaxationszeit der Bruttoreaktion (3) gilt folgender Ausdruck:

$$\frac{1}{\tau} = k_R\,(C_M + C_L) + k_D \qquad (5)$$

Die Zeitkonstante τ wurde mit der Temperatursprung-Relaxationsmethode für verschiedene Metallkonzentrationen bestimmt. Alle Experimente wurden in Anwesenheit von Tetrabutylammoniumbromid (~konst. Ionenstärke) ausgeführt ($C_{TBuABr}=2\times10^{-4}$M).

Trägt man $1/\tau v$ s (C_M+C_L) auf, so erhält man eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinate die Geschwindigkeitskonstante k_D der Dissoziation und deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante der Bildungsreaktion k_R ergibt. Es wurden folgende Werte (mithilfe des Digitalrechners IBM 7040/44) erhalten:

1,5% Wasser . . . . $k_R=1{,}6\times10^7\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$
$k_D=2{,}9\times10^2\,\text{sec}^{-1}$
5,0% Wasser . . . . $k_R=1{,}7\times10^7\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$
$k_D=8{,}5\times10^2\text{sec}^{-1}$

Aus den ermittelten Werten von k_R und k_D läßt sich K_{ML} berechnen und mit den spektralphotometrisch bestimmten Werten vergleichen.

Tabelle 2

Die Werte der Gleichgewichtskonstante K_{ML} bei 25°C

Wasserkonzentration	1,5%	5%
K_{ML} (Temperatursprung-Methode)	$5{,}5\times10^4\text{M}^{-1}$	$1{,}8\times10^4\text{M}^{-1}$
K_{ML}(spektralphotometrische Titration)	$5{,}9\times10^4\text{M}^{-1}$	$1{,}3\times10^4\text{M}^{-1}$

Die durch die beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen nur bei der Wasserkonzentration von 1,5% überein. Die Abweichung bei der höheren Wasserkonzentration ist etwas größer, vermutlich da die zur Berechnung benutzte Zeitkonstante τ im Bereich der Aufheizzeit liegt und somit nicht so genau ermittelt werden konnte. Es war nötig, bei Wasserkonzentration von 5% die chemische Relaxationskonstante zu korrigieren. Neigung (k_R) wie auch Extrapolationswert (k_D) können dadurch relativ ungenau werden. Hinzu kommt, daß der Extinktionskoeffizient des Magnesium-Murexidkomplexes temperaturabhängig ist, wie aus der Abbildung 3 ersichtlich ist.

Es wurde daher für diesen Fall die Auswertung unter Berücksichtigung der Korrekturen mithilfe eines Computers vorgenommen*). In Abbildung 4 sind die $1/\tau$ Werte nach beiden Auswertungsmethoden aufgetragen. Die Computerauswertung ergibt eine Geschwindigkeitskonstante $k_R=1{,}72\times10^7\text{M}^{-1}\,\text{sec}^{-1}$, die in der Nähe des oben angegebenen Wertes liegt. Für die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation erhält man dagegen einen abweichenden Wert: $k_D= 1{,}5\times10^3\,\text{sec}^{-1}$, der zweimal größer als der oben angegebene Wert ist.

---

*) Wir danken Herrn R. Bugge für seine Hilfe

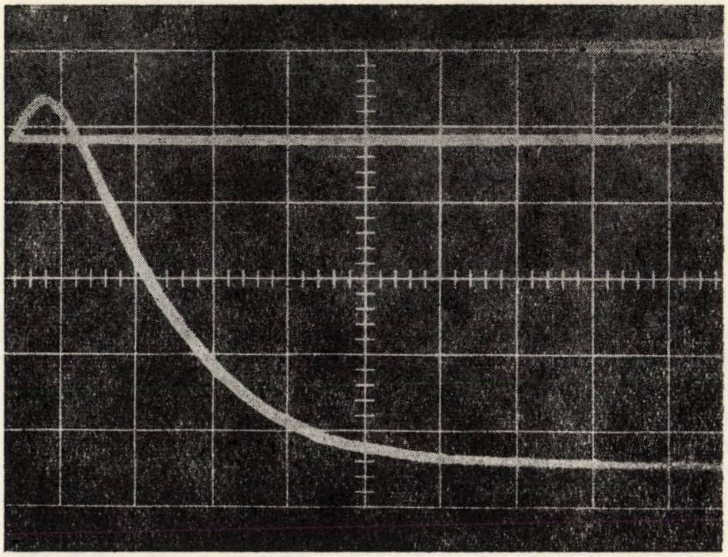


Abb. 3. — Das Relaxationsspektrum des Magnesium-Murexidkomplexes bei 25°C; 100mV/cm; 0,5 msec/cm.

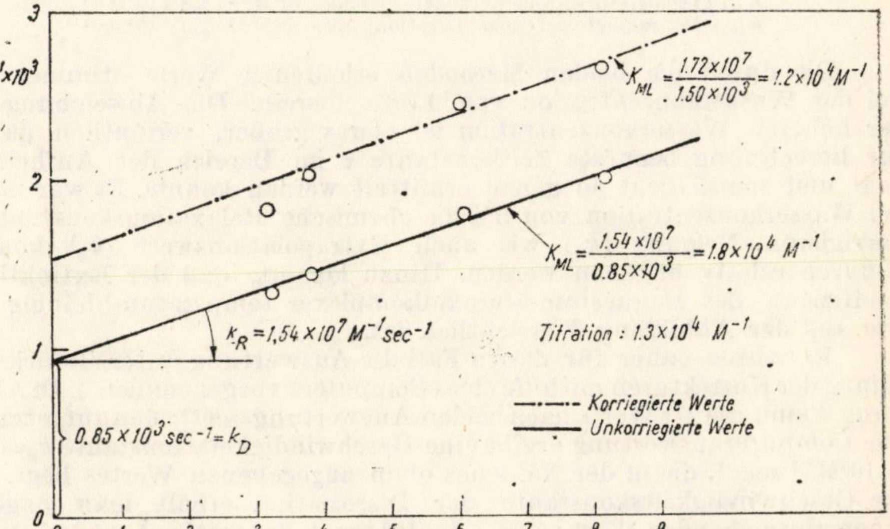


Abb. 4. — Konzentrationsabhängigkeit der reziproken Relaxationszeiten des Mg-Murexid-Systems.

Dadurch wird auch die Gleichgewichtskonstante K_{ML} verändert. Der neue Wert $K_{ML} = 1{,}2 \times 10^4 M^{-1}$ stimmt nunmehr durch Titration bestimmten Wert ($1{,}3 \times 10^4 M^{-1}$) gut überein.

DISKUSSION

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt.

Man sieht unmittelbar, daß die Geschwindigkeitskonstante k_R mit der Wasserkonzentration nur wenig ansteigt (und zwar um einen Faktor zwei). Dagegen steigt die Geschwindigkeitskonstante k_D stärker an, und zwar ca. hundertfach.

Tabelle 3

Kinetische und thermodynamische Parameter des Mg-Murexid-Systems in Methanol-Wasser, bei 25 °C

C_{H_2O}%	k_D, sec^{-1}	k_R, M^{-1}sec^{-1}	K_{ML} M^{-1}	
0,03	15	$8{,}0 \times 10^6$	$5{,}5 \times 10^5$	R. Winkler, M. Eigen[2]
1,5	$2{,}9 \times 10^2$	$1{,}6 \times 10^7$	$5{,}7 \times 10^4$	T. Oncescu, M. Eigen
5,0	$1{,}5 \times 10^3$	$1{,}7 \times 10^7$	$1{,}2 \times 10^4$	T. Oncescu, M. Eigen
100	10^5-10^6	10^5-10^6	~ 1	

Wie Luz und Meiboom [4] mithilfe magnetischer Kernresonanzmessungen zeigen konnten, bilden sich in Methanol-Wasser-Lösungen gemischte Komplexe. In der Solvatschale des Metallions (dort Nickel und Kobalt) treten sowohl H_2O als auch MeOH Moleküle auf:

$$[M(MeOH)_{n-1}(H_2O)]^{+2} + H_2O \rightleftharpoons [M(MeOH)_{n-2}(H_2O)_2]^{+2} \tag{6}$$

Geht man von reinem MeOH aus, so nimmt mit steigender Wasserkonzentration die Anzahl der Wassermoleküle innerhalb des Komplexes zu. Diesen Effekt beobachten auch Swinehart, Taube und Rogers [5] bei Mg^{+2} mittels der Isotopen Verdünnungsmethode.

Während die reinen Solvatkomplexe von Metallionen sowohl in Wasser als auch in Methanol sehr stabil sind [6] (Strehlow, Tab. XVI, S. 164 — „Free Energies of Solvation of Ions in Different Solvents"), zeigt sich bei den gemischten Solvatkomplexen eine relative Labilisierung. Dadurch erklärt sich der — zwar relativ geringfügige, doch eindeutig feststellbare — Anstieg der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten bei gemischten Komplexen. Stärker ist der Anstieg der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_D. Dieser ist auf einen lokalen elektrostatischen Effekt zurückzuführen. Mit der Einführung von Wassermolekülen in die innere Solvatschale eines MeOH-Komplexes erhöht sich sozusagen die lokale

---

[4] Z. Luz und S. Meiboom, *J. Chem. Phys.* **40**, 1068 (1964); **40** 1066 (1964).

[5] J. H. Swinehart, T. E. Rogers und H. Taube, *J. Chem. Phys.*, **38**, 396 (1963).

[6] H. Strehlow, „Chemistry of Non-Aqueous Solvents", Bd. I. Academic Press, N.Y.,1966, S. 129ff.

Dielektrizitätskonstante. Damit wird aber ein Ionenpaar (hier der Mg-Murexid-Komplex) labiler und die Dissoziationsgeschwindigkeit muß zunehmen. Durch diesen Effekt wird vor allem der „outer sphere" Komplex (d.h. das Ionenpaar Mg^{+2}-Solvens-Murexid-Anion) betroffen.

Wenn man zu reinem Wasser als Lösungsmittel übergeht, sollten die hier angestellten Betrachtungen sinngemäß bestätigt werden. Für Mg^{+2} findet man in reinem Wasser allgemein [7] Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten der Größenordnung 10^5 bis $10^6 M^{-1}\ sec^{-1}$ (also wieder kleinere Werte als für das Lösungsmittelgemisch, wie nach den oben angestellten Betrachtungen zu erwarten war). Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante sollte in reinem Wasser von der Größenordnung 10^5 bis $10^6\ sec^{-1}$ sein, da Geier [1] für die Stabilitätskonstante in reinem Wasser einen Wert von ungefähr 1 abschätzt. Die Dissoziationsgeschwindigkeit nimmt also von Methanol zu Wasser hin stetig zu, in Übereinstimmung mit den hier entwickelten Modellvorstellungen.

Die vorliegende Arbeit von Murexid-Komplexen wurde vor allem im Hinblick auf die Bedeutung dieses Indikators für die Untersuchung der Dynamik von Alkali- und Erdalkali-Komplexen mit biologischen Carriern unternommen.[8] Es zeigt sich, daß vergleichbare Resultate nur bei sorgfältiger Reinigung der zur Verwendung gelangenden Lösungsmittel erhalten werden können.

---

[7] M. Eigen und R. G. Wilkins, „Mechanism of Inorganic Reactions", in: *Advances in Chemistry*, **49**, 55 (1965).

[8] H. Diebler, M. Eigen, G. Ilgenfritz, G. Maass und R. Winkler, *Pure Appl. Chem.*, **20**, 7 (1969).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 481 – 482 (1971)

CALCULATION OF THE PROTON CHEMICAL SHIFT IN HYDROGEN BONDED SYSTEM

M. ŽAUCER and A. AŽMAN
Department of Chemistry, University of Ljubljana and Chemical Institute Boris Kidrič
Ljubljana, Yugoslavia

Received July 14, 1970

Proton shielding constants are calculated for formic acid and its cyclic dimer The extension of Pople's theory is described and the difference between calculated values (hydrogen bond effect) using semiempirical SCF (INDO) wave functions is in good agreement with the experiment.

It is well known that the formation of the hydrogen bond has a pronounced effect on the proton chemical shift. In almost all systems these changes are towards lower fields though there are systems where the observations show trends in the reverse directions.[1] In a previous note[2] we described such systems and advanced some theoretical arguments based on Pople's[3] theory with a view to explaining these phenomena.

We present now a calculation of the proton shielding constants in formic acid (HCOOH) and its cyclic dimer $(HCOOH)_2$. The calculations were made as before except that we extended Pople's theory to the contribution of the "ring current" in cyclic dimer. This contribution was calculated using the expression :

$$\delta_c = -\frac{e^2}{8\hbar c^2}\sum_{\mu\nu} S^2_{\mu\nu}\left(\frac{1}{R^3_\mu}+\frac{1}{R^3_\nu}\right)P_{\mu\nu}\mathcal{H}^{(0)}_{\mu\nu}+\sum_i^{\text{occ}}\sum_j^{\text{unocc}}\frac{1}{\varepsilon_j-\varepsilon_i}$$

$$\left\{\frac{e^2}{2mc^2}\sum_B\sum_{\mu\nu}^{B}\sum_{\lambda\delta} S_{\lambda\delta}\,\mathcal{H}^{(0)}_{\lambda\delta}\,(l_z)_{\mu\nu}\left(\frac{1}{R^3_\lambda}+\frac{1}{R^3_\delta}+\frac{2}{R^3_B}\right)\right. \tag{1}$$

$$\left.-\frac{e^2}{2\hbar^2c^2}\sum_{\mu\nu}\sum_{\lambda\delta} S_{\mu\nu}\,\mathcal{H}^{(0)}_{\mu\nu}\,S_{\lambda\delta}\,\mathcal{H}^{(0)}_{\lambda\delta}\left(\frac{1}{R^3_\lambda}+\frac{1}{R^3_\delta}\right)\right\} c_{i\mu}\,c_{j\nu}\,c_{i\lambda}\,c_{j\delta}$$

---

[1] L. W. Reeves and W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, **35**, 251 (1957).
[2] M. Žaucer, J. Koller and A. Ažman, *Z. Naturforsch.* (in press).
[3] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **37**, 53 (1962).

where $S_{\mu\nu} = R_\mu R_\nu \sin(\mu\nu)$
i, j = molecular orbitals
$\mu\nu\lambda\delta$ = atomic orbitals
and the notation is as in ref. 3.

Because of the large number of terms the summation was made only over those for which the energy differences were not too large (second sum ineq.[1] The summation was extended over six highest occupied and three lowest non-occupied molecular levels. The calculated values for the monomer and the dimer separated into contributions from the proton (δ_H), other nuclei (δ_x) and "ring current" are given in table 1.

Table 1

Proton shielding constants δ (ppm)

	δ_H	δ_X	δ_c	δ
HCOOH	17.5	2.79	—	20.29
$(HCOOH)_2$	16.9	2.95	−4.72	14.93

The change in δ_H results from the redistribution of the electron charges on the proton and that in δ_x is the result of the change in the intermolecular contribution. Following Musher's[4] treatment, the excess charge, in our case the oxygen attached to the proton in $(HCOOH)_2$, influences the diamagnetic part δ_H. From the changes in δ_H and δ_x one can conclude that both contributions to the change in the proton shielding constant are important. Contrary to the previous suggestions[5,6] the calculation shows that the polarization and the intermolecular effect are of importance in the hydrogen bond systems. The predicted change in δ is in good agreement with the experiment. The calculated value is 5.36 ppm while that experimentally determined is believed to be at least 5.7 ppm.[7]

---

[4] J. I. Musher, *J. Chem. Phys.*, **37**, 34 (1962).

[5] W. G. Schneider, H. J. Bernstein and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **28**, 601 (1958).

[6] H. F. Hameka, *Nuovo Cimento*, **11**, 382 (1959).

[7] L. W. Reeves and W. G. Schneider, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 314 (1958).

Revue Roumaine de Chimie, 16, 4, 483–494 (1971)

HOMOGENEOUS KINETICS WITH PROGRAMMED TEMPERATURE VARIATIONS. II

INTEGRAL METHOD FOR SIMPLE REACTIONS WITH LINEAR TEMPERATURE VARIATION PROGRAM

J. ZSAKÓ and Z. FINTA

Faculty of Chemistry, « Babeş-Bolyai » University,
str. Arany János 11, Cluj. Romania

Received March 23, 1970

The basic differential equation of kinetic curves obtained in homogeneous systems in the conditions of linear temperature variations program is deduced and its integration is discussed. Numerical values of the integrals (18) are given as function of both temperature and activation energy, covering the temperature range from 0 to 100° and the activation energy range from 1 to 40 kcal/mole. A trial-and-error method is proposed for deriving kinetic parameters from experimental data, by using a statistical criterion. The applicability, accuracy and expeditiousness of the method is experimentally proved in the case of a first order ligand exchange reaction.

Classical kinetic measurements are made in isothermal conditions, by deriving rate constants for each temperature separately. In our previous paper[1] the possibility has been shown to perform programmed temperature variations in the studied system and to derive from experimental data, directly, the reaction order, activation energy and the pre-exponential factor in Arrhenius' equation.

1. THEORETICAL CONSIDERATIONS

In the case of simple reactions, by presuming that the Arrhenius' equation holds, the following basic kinetic equation can be given:[1]

$$-\frac{dc}{f(c)} = Ze^{-E/RT}\ \psi'(T)\,\mathrm{d}T \tag{1}$$

where c stands for the concentration of one of the reagents, the function $f(c)$ expresses the kinetic law of the process in isothermal conditions and depends upon the reaction order and initial concentrations of the reagents, Z stands for the preexponential factor in Arrhenius' equation, E for the activation energy, R for the general gas constant, T for the absolute temperature, $\psi'(T)$ for the derivative of the inverse of the program function. The temperature variation function can be given as

---

[1] Part I: J. Zsakó, *J. Thermal Anal.* **2**, 141 (1970).

$$T = \varphi(t) \tag{2}$$

where t stands for time. By considering the inverse function

$$t = \psi(T) \tag{3}$$

the above given function $\psi'(T)$ will represent the derivative of $\psi(T)$ with regard to T.

If a linear temperature variation program is performed

$$T = \varphi(t) = T_0 + qt \tag{4}$$

where q stands for the constant "heating rate". In these conditions the inverse function will be the following:

$$t = \psi(T) = \frac{T - T_0}{q} \tag{5}$$

It is obvious, that the function $\psi'(T)$ will have the simple form :

$$\psi'(T) = \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{q} \tag{6}$$

Equations (1) and (6) give the following differential equation:

$$-\frac{\mathrm{d}c}{f(c)} = \frac{Z}{q}\,\mathrm{e}^{-ER/T}\,\mathrm{d}T \tag{7}$$

As concerns the analytical shape of the function $f(c)$, in the case of simple reactions this can be given in the following most general form:

$$f(c) = h(x) = (A_1 - a_1x)^{n_2}(A_2 - a_2x)^{n_2} \ldots (A_n - a_nx)^{n_n} \tag{8}$$

where $A_1, A_2, \ldots A_n$ stand for the initial concentration of the different reagents, x for the concentration of one of the products, $n_1, n_2, \ldots n_n$ for the partial reaction orders, the general reaction order being $n = \sum_{i=1}^{n} n_i$, and $a_1, a_2, \ldots a_n$ are constant coefficients, including the stoichiometric coefficients of the reagents in the chemical equation of the reaction. If c represents the concentration of the ith reagent, we have $c = A_i - a_i x$. This equation gives the correlation between the functions $f(c)$ and $h(x)$.

The practical cases are much simpler and their discussion can be restricted to the following types :

$$h(x) = A - x\,; \quad h(x) = (A - x)^2\,;$$
$$h(x) = (A_1 - x)(A_2 - x)\,; \quad h(x) = (A_1 - 2x)^2 (A_2 - x) \tag{9}$$

By using these functions, corresponding to first, second and third order reactions, respectively, the basic differential equations of these processes are obtained from equations (7) and (9). Based on these differential equations differential methods can be worked out for deriving kinetic parameters from experimental data. These methods will be discussed in a forthcoming paper.

In order to obtain the variation of one of the concentrations with temperature (and implicitely with time), equation (7) must be integrated. The integration of the left member can be carried out easily. Taking into account that according to the above mentioned notations $\mathrm{d}c = -\,\mathrm{d}x$, the integration can be perfomed from $c = A_i$, i.e. from $x = 0$ we obtain the integral function

$$g(c) = -\int_{A_i}^{c} \frac{\mathrm{d}c}{f(c)} = \int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{h(x)} = m(x) \tag{10}$$

In the case of the functions (9) these integrals are well known from the formal kinetics of homogeneous isothermal reactions. Namely :

for first order reactions $h(x) = A - x$, $m(x) = \ln \dfrac{A}{A - x}$ (11)

or second order reactions with $h(x) = (A - x)^2$

$$m(x) = \frac{x}{A(A - x)} \tag{12}$$

and for $h(x) = (A_1 - x)(A_2 - x)$

$$m(x) = \frac{1}{A_1 - A_2} \ln \frac{A_2 (A_1 - x)}{A_1 (A_2 - x)} \tag{13}$$

or third order reactions with $h(x) = (A_1 - 2x)^2 (A_2 - x)$

$$m(x) = \frac{1}{2A_2 - A_1^2} \left[\frac{2x(2A_2 - A_1)}{A_1 (A_1 - 2x)} + \ln \frac{A_2 (A_1 - 2x)}{A_1 (A_2 - x)}\right] \tag{14}$$

In the particular case of nth order reactions, which take place in a mixture with the initial composition corresponding to the stoichiometric equation of the reaction:

$$h(x) = (A - x)^n \tag{15}$$

and the integration of the left-hand side of equation (7) leads (for $n \neq 1$) to the following relation

$$m(x) = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(A-x)^{n-1}} - \frac{1}{A^{n-1}}\right] \tag{16}$$

The integration of the right-hand side of the equation (7) presents some difficulties of principle. If the variable $u = E/RT$ is introduced, for the differential of the temperature the expression $\mathrm{d}T = -\frac{E}{Ru^2}$ $\mathrm{d}u$ is obtained. The right-hand side of equation (7) can be written in the following form:

$$y = -\frac{ZE}{Rq}\frac{e^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u \tag{17}$$

It is well known, that the function $u^{-2}e^{-u}$ cannot be integrated in finite form. Since

$$\int_u^\infty \frac{e^{-u}}{u^2}\mathrm{d}u = \frac{e^{-u}}{u} - \int_u^\infty \frac{e^{-u}}{u}\mathrm{d}u \tag{18}$$

and numerical values of the integral $\int_u^\infty \frac{e^{-u}}{u}\mathrm{d}u$ have been calculated and tabulated, these values can be used if the upper limit $u = \infty$ can justified. The condition $u = \infty$ corresponds to $T = 0$, i.e. the above mentioned numerical values can be used without any restriction, if the programmed temperature variation is performed from the absolute zero. If the reaction rate is negligibly small as compared to the heating rate, even at the final temperature, the reaction practically does not take place, $m(x) = 0$, and consequently the integral of the right-hand side must be practically zero, too. Thus if the initial temperature is sufficiently low, where the reaction actually does not occur, integration can be carried out between 0 and T, i.e. between $u = \infty$ and u.

If the integral (18) is denoted by $p(u)$, the relation obtained by integrating equation (7), can be written in the following way:

$$m(x) = \frac{ZE}{Rq}p(u) \tag{19}$$

Formally, this relation is identical with the equation of the thermogravimetric curves given by Doyle.[2]

2. DESCRIPTION OF THE PROPOSED INTEGRAL-METHOD

By using equation (19), integral methods can be worked out for deriving kinetic parameters from experimental data. One of the possibilities is to use a procedure perfectly analogous with that advanced in our previous paper [3] for the kinetic analysis of thermogravimetric data.

By taking logarithms of equation (19), we obtain

$$B = \log \frac{ZE}{Rq} = \log m\,(x) - \log p\,(u) \tag{20}$$

Since Z and E can be presumed as temperature independent the magnitude B will be a characteristic constant of the given kinetic run, having the same value for all the temperatures. The constacy of this magnitude enables us to propose a trial-and-error method for determining the kinetic parameters E, Z and n.

The kinetic run is carried out in a system, in which the temperature varies linearily in time. The concentration of one of the products (or of an initial reagent) is determined by means of an appropriate analytical method (chemical analysis or by measuring of some physico-chemical property). As mentioned above, at the beginning of the run the temperature must be sufficiently low, so that the reaction rate should be very small.

By using these experimental concentration values, the magnitude $m\,(x)$ can be calculated for each experimental point and for different hypothetical reaction orders, with the help of relations (11)—(14) and (16). For a given value n, the activation energy, the most consistent with experimental data, can be obtained in the following way. For each experimental point the corresponding $m\,(x)$ value is calculated and an approximate E value is presumed. The corresponding $p\,(u)$ value will be taken from the integral tables. Thus, for each experimental point an individual B value can be calculated (denoted by B_1). If the right E value has been taken, B will be the same for all the experimental points. If a systematic variation of B_i is observed, the presumed E value is not the right one, and we must try another E value.

The constancy of B_i and, consequently, the agreement of the presumed kinetic parameters with the experimental data can be quantitatively characterized by means of the standard deviation of individual B_i values from their arithmetical mean $\bar{B}$. The standard deviation δ can be defined as

$$\delta = \sqrt{\frac{\Sigma(B_i - \bar{B})^2}{r\,(r-1)}} \tag{21}$$

---

[2] C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961).

[3] J. Zsakó, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2406 (1968).

where r stands for the number of experimental points. The minimum of this standard deviation, $\delta_{\min}$, indicates the best E value, the most consistent with experimental data. By presuming different reaction orders, in each case a $\delta_{\min}$ value will be obtained for a given E. The reaction order n, which ensures the least $\delta_{\min}$ value, will be the best from the chosen ones.

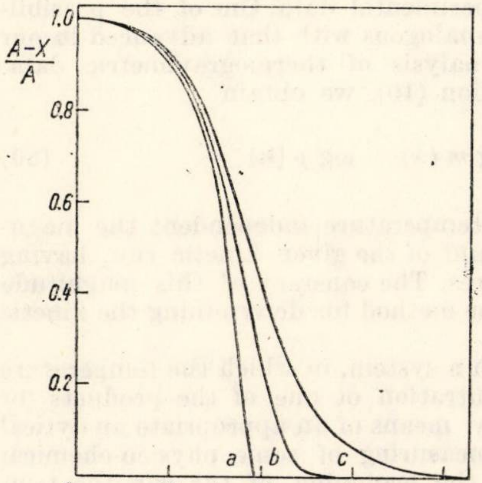


Fig. 1. — Theoretical kinetic curves for reactions with $E = 24$ kcal/mol, $\log Z = 14$, at the constant heating rate $q = 0.01°/\mathrm{s}$; a—n = 0; b—n = 1; c—n = 2.

Determination of reaction order can be carried out in a simpler way, since the shape of the kinetic curve depends sensibly upon the reaction order. If in the initial system a stoichiometric composition is achieved i.e. if a function of the type (15) is valid, a univocal correlation between reaction order and the shape of kinetic curve can be found. As an example of the influence of the reaction order on the shape of kinetic curves, three theoretical curves are given in figure 1, calculated by means of relation (20). The shape of these curves can be characterized by the magnitude

$$\nabla = \frac{1/T_{0.1} - 1/T_{0.5}}{1/T_{0.1} - 1/T_{0.9}}, \tag{22}$$

where $T_{0.1}$, $T_{0.5}$ and $T_{0.9}$ stand for the absolute temperature at which the fraction of the initial reagent $(A - x)/A$ reaches respectively, the indicated 0.1, 0.5 and 0.9 values. This parameter Δ is a univocal function of the reaction order n, according to the relation

$$\nabla = 0.2670 + 0.125\, n - 0.0048\, n^2 \tag{23}$$

This is an empirical relation, found by us in an earlier paper,[4] by calculating theoretical thermogravimetric curves, by Doyle's equation, analogous with relation (19).

The obtaining of the activation energy can be facilitated by tabulating the $\log p(u)$ values function of both temperature and activation energy. Such a table was given in our previous paper [3] for activation energies between 10 and 66 kcal/mol and temperatures between 100 and 430°. Since homogeneous reactions in aqueous solutions are of special interest, we have calculated the $\log p(u)$ values for temperatures between 0 and 100°, too, for activation energies between 1 and 40 kcal/mol. These values are given in table 1. The $\log p(u)$ values have been obtained by graphical interpolation, based on the $\log p(u)$ values [2] given by Doyle. Since in Doyle's paper these values are given only for $5 \leqslant u \leqslant 50$, in the case $u > 50$ the following approximate formula was used:

$$p(u) \approx e^{-u}\left[\frac{1}{u^2} - \frac{2}{u^3}\right] \qquad (24)$$

For $u < 5$ the $\log p(u)$ values have been calculated by using appropriate integral tables.[5]

3. APPLICATION

The above given integral method has been proved by the following first order ligand exchange reaction:

$$[Co(DH)_2H_2OBr] + H_2O = [Co(DH)_2(H_2O)_2]^+ + Br^- \qquad (25)$$

where DH_2 stands for a molecule of dimethylglyoxime.

Reaction (25) has been studied first by Ablov and Sychev.[6] They followed the liberation of Br^- ions in aqueous solutions of $[Co(DH)_2H_2OBr]$ at different temperatures in isothermal conditions and have found this reaction to be apparently of first order, with regard to the initial complex. From the temperature dependence of the rate constant they have derived the following kinetic parameters: $E = 27.6$ kcal/mol and $\log Z = 16.0$. In our previous paper [7] the kinetics of the ligand exchange reactions of $H[Co(DH)_2(Br_2)]$ in aqueous solutions have been studied. In this system the first stage of the reaction, i.e.

$$[Co(DH)_2(Br)_2]^- + H_2O = [Co(DH)_2H_2OBr] + Br^- \qquad (26)$$

is followed by the reaction (25). The obtained experimental data enabled us to derive the rate constants of both the successive reactions (26) and

---

[4] J. Zsakó, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 693 (1970).

[5] "Handbook of Mathematical Functions", Edited by Milton Obranowitz and Irene A. Stegun, Dover Publ. Inc. New York, 1965. p. 238.

[6] A. V. Ablov and A. Ia. Sychev, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 2485 (1959).

[7] J. Zsakó, Cs. Várhelyi and Z. Finta, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* **14** (1), 51 (1969).

Table 1

$-\log p(u)$ **Values corresponding to different temperatures and activation energies**

t°C	*E*, kcal/mol									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1.602	2.899	4.008	5.033	6.010	6.958	7.885	8.794	9.692	10.580
5	1.575	2.857	3.951	4.961	5.924	6.857	7.769	8.663	9.547	10.421
10	1.549	2.816	3.895	4.891	5.841	6.759	7.657	8.538	9.408	10.267
15	1.523	2.777	3.841	4.824	5.759	6.664	7.549	8.417	9.272	10.118
20	1.498	2.739	3.789	4.759	5.680	6.573	7.445	8.299	9.142	9.975
25	1.474	2.701	3.739	4.695	6.604	6.485	7.343	8.185	9.015	9.836
30	1.450	2.664	3.690	4.634	5.531	6.399	7.244	8.075	8.893	9.701
35	1.428	2.628	3.642	4.575	5.460	6.315	7.149	7.968	8.773	9.570
40	1.406	2.594	3.595	4.517	5.391	6.234	7.057	7.865	8.658	9.444
45	1.384	2.560	3.551	4.460	5.323	6.155	6.968	7.763	8.547	9.321
50	1.362	2.527	3.507	4.405	5.258	6.079	6.880	7.666	8.438	9.202
55	1.341	2.496	3.465	4.352	5.194	6.005	6.795	7.571	8.333	9.086
60	1.321	2.465	3.423	4.300	5.132	5.933	6.713	7.479	8.231	8.974
65	1.301	2.435	3.383	4.250	5.072	5.863	6.633	7.389	8.131	8.864
70	1.282	2.405	3.343	4.201	5.013	5.794	6.556	7.301	8.035	8.758
75	1.263	2.376	3.305	4.153	4.956	5.728	6.480	7.216	7.941	8.654
80	1.245	2.348	3.268	4.106	4.900	5.663	6.407	7.133	7.849	8.554
85	1.227	2.321	3.232	4.061	4.846	5.600	6.335	7.053	7.759	8.456
90	1.209	2.294	3.196	4.017	4.793	5.538	6.264	6.975	7.672	8.360
95	1.192	2.268	3.161	3.974	4.741	5.479	6.196	6.898	7.588	8.267
100	1.174	2.242	3.126	3.931	4.691	5.421	6.129	6.823	7.505	8.177

Table 1 (Continued)

t°C	*E*, kcal/mol								
	11	12	13	14	15	16	17	18	19
0	11.459	12.333	13.200	14.063	14.921	15.775	16.627	17.477	18.323
5	11.286	12.145	12.997	13.846	14.690	15.530	16.367	17.202	18.034
10	11.118	11.963	12.802	13.637	14.467	15.293	16.116	16.937	17.755
15	10.957	11.788	12.613	13.434	14.251	15.065	15.874	16.681	17.486
20	10.800	11.618	12.431	13.239	14.043	14.843	14.639	16.433	17.225
25	10.648	11.454	12.254	13.049	13.841	14.628	15.412	16.194	16.973
30	10.501	11.295	12.083	12.866	13.646	14.421	15.193	15.962	16.729
35	10.359	11.141	11.917	12.688	13.456	14.220	14.981	15.738	16.493
40	10.221	10.992	11.757	12.516	13.272	14.025	14.774	15.520	16.264
45	10.087	10.847	11.601	12.350	13.094	13.836	14.574	15.309	16.042
50	9.957	10.706	11.449	12.188	12.922	13.653	14.381	15.105	15.827
55	9.831	10.570	11.303	12.031	12.754	13.475	14.192	14.907	15.618
60	9.709	10.437	11.160	11.878	12.592	13.302	14.010	14.714	15.416
65	9.589	10.308	11.021	11.730	12.434	13.134	13.832	14.527	15.219
70	9.474	10.183	10.887	11.586	12.281	12.971	13.660	14.345	15.028
75	9.361	10.061	10.756	11.446	12.131	12.813	13.492	14.168	14.842
80	9.252	9.943	10.628	11.309	11.986	12.659	13.329	13.996	14.661
85	9.145	9.827	10.504	11.176	11.845	12.509	13.170	13.829	14.485
90	9.041	9.715	10.384	11.047	11.707	12.363	13.015	13.666	14.313
95	8.940	9.606	10.266	10.921	11.573	12.221	12.865	13.507	14.146
100	8.841	9.499	10.151	10.799	11.442	12.082	12.718	13.352	13.984

Table 1 (Continued)

t°C	*E*, kcal/mol										
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
0	19.167	20.008	20.849	21.687	22.524	23.359	24.193	25.025	25.859	26.688	27.518
5	18.863	19.690	20.517	21.341	22.163	22.984	23.803	24.622	24.440	26.256	27.071
10	18.571	19.384	20.196	21.006	21.815	22.621	23.427	24.232	25.034	25.838	26.639
15	18.288	19.088	19.886	20.683	21.478	22.272	23.064	23.855	24.645	25.434	26.223
20	18.014	18.802	19.587	20.371	21.153	21.934	22.713	23.491	24.268	25.043	25.820
25	17.750	18.525	19.298	20.069	20.838	21.607	22.373	23.138	23.903	24.666	25.429
30	17.494	18.257	19.017	19.776	20.534	21.290	22.044	22.798	23.550	24.301	25.051
35	17.246	17.997	18.746	19.493	20.239	20.983	21.726	22.468	23.208	23.938	24.687
40	17.006	17.745	18.483	19.219	19.953	20.687	21.418	22.148	22.877	23.606	24.333
45	16.773	17.502	18.228	18.953	19.676	20.399	21.119	21.839	22.557	23.274	23.990
50	16.547	17.265	17.981	18.695	19.408	20.120	20.830	21.539	22.246	22.952	23.658
55	16.328	17.035	17.741	18.445	19.148	19.848	20.549	21.247	21.944	22.640	23.335
60	16.115	16.813	17.509	18.203	18.895	19.586	20.276	20.964	21.651	22.338	23.023
65	15.908	16.596	17.283	17.966	18.649	19.331	20.010	20.690	21.367	22.043	22.719
70	15.707	16.386	17.063	17.738	18.411	19.083	19.753	20.423	21.091	21.758	22.424
75	15.512	16.182	16.849	17.515	18.179	18.842	19.503	20.163	20.822	21.480	22.137
80	15.323	15.983	16.641	17.298	17.953	18.607	19.260	19.911	20.561	21.210	21.858
85	15.138	15.789	16.439	17.087	17.734	18.379	19.023	19.665	20.307	20.947	21.587
90	14.959	15.601	16.242	16.882	17.521	18.157	18.793	19.427	20.060	20.692	21.323
95	14.783	15.418	16.051	16.682	17.313	17.941	18.568	19.195	19.819	20.443	21.066
100	14.613	15.240	15.864	16.488	17.110	17.731	18.350	18.968	19.585	20.201	20.816

Table 1 (Continued)

t°C	*E*, kcal/mol									
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
0	28.346	29.174	30.002	30.828	31.653	32.477	33.301	34.125	34.947	35.769
5	27.885	28.698	29.511	30.323	31.134	31.944	32.753	33.562	34.371	35.178
10	27.439	28.239	29.037	29.835	30.633	31.429	32.224	33.019	33.814	34.608
15	27.009	27.795	28.580	29.364	30.149	30.932	31.714	32.495	33.276	34.057
20	26.593	27.366	28.138	28.910	29.681	30.451	31.221	31.989	32.757	33.524
25	26.191	26.951	27.711	28.470	29.228	29.986	30.743	31.499	31.254	33.009
30	25.802	26.550	27.298	28.045	28.790	28.536	30.281	31.026	31.769	32.511
35	25.425	26.162	26.897	27.633	28.367	29.100	29.834	30.567	31.299	32.029
40	25.059	25.786	26.510	27.234	27.957	28.679	29.401	30.123	30.843	31.563
45	24.705	25.421	26.135	26.847	27.559	28.270	28.981	29.692	30.401	31.110
50	24.363	25.066	25.771	26.472	27.174	27.875	28.574	29.274	29.973	30.672
55	24.031	24.723	25.417	26.109	26.800	27.490	28.180	28.869	29.558	30.246
60	23.707	24.391	25.073	25.756	26.437	27.117	27.797	28.476	29.155	29.833
65	23.393	24.067	24.740	25.413	26.085	26.755	27.425	28.094	28.763	29.432
70	23.089	23.753	24.417	25.079	25.743	26.404	27.064	27.724	28.383	29.042
75	22.793	23.448	24.102	24.756	25.409	26.062	26.713	27.364	28.014	28.664
80	22.505	23.151	23.797	24.441	25.085	25.730	26.372	27.014	27.655	28.296
85	22.225	22.862	23.499	24.135	24.771	25.406	26.041	26.673	27.306	27.938
90	21.953	22.582	23.210	23.838	24.465	25.090	25.718	26.342	26.966	27.590
95	21.688	22.309	22.928	23.548	24.167	24.785	25.403	26.020	26.636	27.251
100	21.430	22.042	22.654	23.266	23.877	24.487	25.096	25.706	26.314	26,921

(25) and the corresponding E and log Z values. For reaction (25) the activation energy value of E = 27.8 kcal/mol and log Z = 16.0 have been obtained, in rather good agreement with Ablov and Sychev's results.

In the present paper, reaction (25) has been studied by the above proposed method. Samples of the complex $[Co(DH)_2H_2OBr]$, synthesized with Ablov's method [6] have been dissolved in water at 20°. Kinetic runs were carried out in an ultrathermostat. The continuous operation of the electrical heating device ensured a rather good linear variation of the working temperature from 20 up to 80°. The samples of solution, taken at intervals of 5°, have been ice-cooled and titrated potentiometrically with $AgNO_3$ solution, using a silver wire as indicating electrode, in view of determining the concentration of free Br^- ions.

Table 2 gives the experimental results obtained in three runs. This table contains the initial concentration of the complex (A), the heating rate (q), the $\frac{A-x}{A}$ values, and the corresponding $\log m(x)$ values for $n = 1$ at different temperatures.

Table 2

Experimental results for reaction (25)

Kinetic run	I		II		III	
$A \times 10^4$ mol/l	7.80		8.32		7.34	
q, °C/s	0.0103		0.0109		0.0114	
t°C	$\frac{A-x}{A}$	$\log m(x)$	$\frac{A-x}{A}$	$\log m(x)$	$\frac{A-x}{A}$	$\log m(x)$
30	0.955	−1.337	0.955	−1.337	0.959	−1.378
35	0.878	−0.886	0.883	−0.905	0.897	−0.964
40	0.756	−0.554	0.783	−0.612	0.815	−0.690
45	0.590	−0.278	0.633	−0.349	0.664	−0.389
50	0.359	+0.010	0.392	−0.028	0.425	−0.068
55	0.135	+0.301	0.137	+0.298	0.156	+0.269

Determination of the reaction order. The plot of $\frac{A-x}{A}$ *versus* temperature enables us to determine the magnitude Δ for each kinetic curve, by using the graphically obtained values $T_{0.1}$ $T_{0.5}$ and $T_{0.9}$ and the relation (22). Table 3 gives the Δ values for the three kinetic curves and the corresponding apparent reaction orders, calculated by equation (23).

Table 3

Determination of the reaction order n

Kinetic run	I	II	III
∇	0.404	0.374	0.367
n	1.147	0.886	0.823

As seen, the obtained n values are rather scattered, but they plead for a first order reaction, in agreement with the above mentioned literature data. That is why in table 2 the log $m(x)$ values are given for $n = 1$.

Determination of the activation energy. Since the magnitude B remains constant during a kinetic run, the approximate value of the activation energy can be obtained by the variation of log $m(x)$. In our runs this variation is of 1.638, 1.635 and 1.647 respectively (see table 2), when the temperature rises from 30 to 55°. In the same temperature range the variation of $-$ log $p(u)$ is of 1.551 for the activation energy of 27 kcal/mol, of 1.606 for $E = 28$ and of 1.661 for $E = 29$ kcal/mol, i.e. we must look for the best E value in the vicinity of 28 kcal/mol.

In order to determine the exact value, linear interpolation of the log $p(u)$ values has been made between 27 and 29 kcal/mol, in steps of 0.2 kcal/mol, for the 6 temperatures given in table 2. For each E value the following data have been calculated : individual B_i values for each temperature by means of equation (20); arithmetical mean $\bar{B}$ of these B_i values and the standard deviations according to equation (21). Results are presented in table 4. Where only the vicinity of the minimum standard deviation has been listed.

Table 4

Determination of the activation energy

Run I			Run II			Run III		
E	$\bar{B}$	δ	E	$\bar{B}$	δ	E	$\bar{B}$	δ
27.6	21.984	0.0403	27.4	21.809	0.0316	27.6	21.904	0.0279
27.8	22.128	0.0399	27.6	21.954	0.0315	27.8	22.049	0.0271
28.0	22.273	0.0400	27.8	22.099	0.0317	28.0	22.194	0.0271
						28.2	22.338	0.0273

As seen from table 4, run I gives the activation energy of 27.8, run II gives 27.6 and run III gives 27.9 kcal/mol. These results are in good agreement with the above mentioned literature data.

Determination of the pre-exponential factor. Based on equation (20), log Z can be given by the following formula :

$$\log Z = \bar{B} - \log E + \log Rq. \tag{27}$$

By using the obtained E values and the corresponding $\bar{B}$ data (see table 4), the pre-exponential factor can be easily calculated. These data are given in table 5 that also contains the other kinetic parameters, for our experimental runs, together with the existing literature data.

Table 5

Kinetic parameters of the reaction (25)

	n	E, kcal/mole	log Z
run I	1.147	27.8	16.0
run II	0.886	27.6	15.9
run III	0.823	27.9	16.0
reference 6	1	27.6	16.0
reference 7	1	27.8	16.0

CONCLUSIONS

1. As seen from table 5 advanced method gives quite well reproducible values in good agreement with those obtained by the classical method, according to the determination of the rate constants in isothermal conditions.

2. Our method reduces considerably, the amount of experimental investigations and required time. Instead of 12 only 3 kinetic runs are necessary. On the other hand, the calculations are by no means more complicated than in the "classical" case. If we use an integral table, more detailed than that given in table 1, the derivation of kinetic parameters from an experimental run can be carried out within approximately one hour, without electronic computers. Thus, the time necessary for determining kinetic parameters is reduced at least three times, without reducing the accuracy of the results.

3. The calculations can be easily programmed for electronic computers, which makes the method more expeditious.

4. As noticed our experimental data were most affected by errors at the beginning and at the end of the reaction. It is therefore advisable to use only experimental data which correspond to a transformation degree of the initial compound between 0.03 and 0.90.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 4, 495–506 (1971)

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS MONOMOLÉCULAIRES SUPERFICIELLES EN COURANT, ACCOMPAGNÉES D'UNE AUGMENTATION DU NOMBRE DES MOLÉCULES. II[1]

E. I. SEGAL

Chaire de Théorie cinétique de la Matière et de Cinétique chimique,
Université de Bucarest, 13, Bd. Republicii

Reçu le 24 octobre 1970

On présente un calcul cinétique des réactions monomoléculaires superficielles en courant, basé sur le modèle de Frost et tenant compte de l'influence de la fraction de surface libre dans les équations cinétiques différentielles.

Dans une note antérieure,[1] on a présenté un calcul cinétique formel des réactions monomoléculaires superficielles en courant, tenant compte de l'effet de la fraction de surface libre dans l'équation cinétique différentielle. Comme base de calcul, on a choisi le modèle de Panchenkov.[2] Dans la littérature de spécialité on trouve encore d'autres méthodes de calcul, évidemment équivalentes comme principe, mais de quelque façon différentes par leur formalisme.[3,4] Etant donné qu'on rencontre assez fréquemment le modèle basé sur le calcul de Frost,[5] nous considérons utile de revenir au problème exposé antérieurement[1] et de l'appliquer au modèle de Frost, pour obtenir des équations plus exactes et, en même temps, plus fondées en principe.

Considérons dans ce but une réaction superficielle d'ordre un, décrite par l'équation chimique générale :

$$A_1 = \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \ldots + \nu_i A_i$$

qui se développe en courant, dans un réacteur tubulaire de longueur l, uniformément rempli de catalyseur. Supposons que la décomposition a lieu en phase adsorbée et qu'on trouve sur la surface le réactant, ainsi que les produits de réaction dont l'adsorption est langmuirienne. La quantité de substance qui réagit dans l'unité de temps sur une portion infinitésimale du réacteur de longueur dl est exprimée par la relation [4]

---

[1] Ire Partie : E. I. Segal, *Rev. Roumaine Chim.* (en cours de publication).

[2] G. M. Panchenkov et V. P. Lebedev, «Khimicheskaya kinetica i kataliz», Izdatelstvo Moscovscogo Universiteta, 1961, p. 361 ; G. M. Panchenkov, «Gheteroghennyie kataliz v khimicheskoi promyshlenosti», Goshimizdat, Moscou, 1955, p. 291.

[3] Si Siau Fan et Vu Iue, «Problemy kinetiki i kataliza», vol. X, Izdatelstvo Akademii Nauk S.S.S.R., Moscou, 1960, p. 329.

[4] A. V. Frost, «Trudy po kinetike i katalizu», Izdatelstvo Akademii Nauk S.S.S.R., Moscou, 1956, p. 210, 253, 297, 311.

[5] S. L. Kiperman, «Vvedenye v kinetiku gheterogennyh kataliticheskih reaktzii", Izdatelstvo Nauka, Moscou, 1964, p. 134–138.

$$V_0 \mathrm{d}y = \omega \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}l} \mathrm{d}l \tag{1}$$

où V_0 représente la vitesse spatiale, y — le degré de transformation de la substance, ω — la vitesse de réaction superficielle définie par la quantité de substance qui réagit dans l'unité de temps sur l'unité de surface du catalyseur et dS — la surface du catalyseur correspondant à la portion de réacteur de longueur dl. Soit S_0 la surface du catalyseur correspondant à l'unité de longueur du réacteur. Evidemment, $S_0 = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}l}$. Frost utilise pour la vitesse de réaction ω l'expression connue

$$\omega = k_1 \theta_1 \tag{2}$$

où k_1 représente la constante cinétique de la réaction monomoléculaire superficielle et θ_1 — le degré de recouvrement de la surface par le réactant, exprimé par la relation usuelle

$$\theta_1 = \frac{b'_1 p_1}{1 + b'_1 p_1 + b'_2 p_2 + \ldots + b'_i p_i} \tag{3}$$

où $b'_1, b'_2, \ldots b'_i$, sont les coefficients d'adsorption du réactant et, respectivement, des produits de réaction et $p_1, p_2, \ldots p_i$ les pressions partielles correspondantes.

Dans une note antérieure,[1] nous avons montré que la formule (3) n'est pas utilisable dans le cas des réactions monomoléculaires accompagnées d'une augmentation du nombre des molécules. L'expression correcte de la vitesse de réaction est la suivante [5] :

$$\omega = k_1 \theta_1 \theta_0^n \tag{4}$$

où θ_0 représente la fraction de surface libre égale à

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b'_1 p_1 + b'_2 p_2 + \ldots + b'_i p_i} \tag{5}$$

et n — la différence entre le nombre de centres superficiels occupés par les produits de réaction et, respectivement, celui des centres occupés par les réactants

$$n = \sum_2^i \nu_i - 1.$$

Tenant compte des relations (3) et (5), l'expression (4) devient

$$\omega = k_1 \frac{b_1' p_1}{(1 + b_1' p_1 + b_2' p_2 + \ldots + b_i' p_i)^{n+1}} \tag{6}$$

On peut exprimer comme suit les pressions partielles en fonction de la pression totale P

$$p_1 = \frac{1 - y}{1 + ny} P \tag{7}$$

$$p_i = \frac{\nu_i y}{1 + ny} P. \tag{8}$$

En introduisant ce dernier résultat dans (6), on obtient

$$\omega = \frac{k_1 b_1'(1 - y)(1 + ny)^n P}{(1 + ny + b_1' P - b_1' P y + b_2' \nu_2 P y + \ldots + b_i' \nu_i P y)^{n+1}} \tag{9}$$

qui, en utilisant la notation

$$b_i = b_i' \, \nu_i \, P \tag{10}$$

devient

$$\omega = \frac{k_1 b_1 (1 - y)(1 + ny)^n}{(1 + ny + b_1 - b_1 y + b_2 y + \ldots + b_i y)^{n+1}} \tag{11}$$

Pour simplifier encore la relation (10), on introduit les notations suivantes

$$k_1 b_1 = k \tag{12}$$

$$1 + b_1 = p \tag{13}$$

$$n - b_1 + b_2 + \ldots + b_i = q \tag{14}$$

Dans ces conditions, la relation (11) devient

$$\omega = k \frac{(1 - y)(1 + ny)^n}{(p + qy)^{n+1}}. \tag{15}$$

En introduisant cette relation dans (1), on obtient

$$V_0 \mathrm{d}y = k \frac{(1 - y)(1 + ny)^n}{(p + qy)^{n+1}} S_0 \, \mathrm{d}l. \tag{16}$$

En séparant les variables et en intégrant, la relation (16) devient

$$V_0\int_0^y \frac{(p+qy)^{n+1}}{(1-y)(1+ny)^n}\,\mathrm{d}y = k\,S_0\,l \tag{17}$$

et, en utilisant l'expression de la surface totale S du catalyseur introduit dans le réacteur (car évidemment $S = S_0 l$)

$$V_0\int_0^y \frac{(p+qy)^{n+1}}{(1-y)(1+ny)^n}\,\mathrm{d}y = kS. \tag{18}$$

Dans une note antérieure,[1] nous avons montré qu'en calculant l'intégrale de la relation (18), on obtient le résultat suivant

$$\begin{aligned}\int_0^y \frac{(p+qy)^{n+1}}{(1-y)(1+ny)^n}\,\mathrm{d}y = \\ = \Bigg\{ \frac{(p+q)^{n+1}}{(n+1)^n}\ln\frac{1}{1-y} + \frac{(np-q)^{n+1}}{n^{n+1}(1-n^2)}\left[(1+nq)^{1-n}-1\right] + \\ + \left(\frac{np-q}{n}\right)^n \frac{q(n+1)^2+np-q}{(n+1)^2}\cdot\frac{1}{n(2-n)}\left[(1+ny)^{2-n}-1\right]+\ldots+ \\ + \left[-\frac{(p+q)^n}{(n+1)^2} + q^{n-1}\frac{np-q}{n^n(n-1)} + q^{n-2}\frac{np-q}{n^n}\frac{q(n+1)^2+np-q}{(n+1)^2}+\ldots\right]qy\Bigg\}.\end{aligned} \tag{19}$$

En introduisant ce résultat dans (18), on obtient

$$\begin{aligned}V_0\Bigg\{\frac{(p+q)^{n+1}}{(n+1)^n}\ln\frac{1}{1-y} + \frac{(np-q)^{n+1}}{n^{n+1}(1-n^2)}\left[(1+ny)^{1-n}-1\right] + \\ + \left(\frac{np-q}{n}\right)^n \frac{q(n+1)^2+np-q}{(n+1)^2}\,\frac{1}{n(2-n)}\left[(1+ny)^{2-n}-1\right]+\ldots+ \\ + \left[-\frac{(p+q)^n}{(n+1)^n} + q^{n-1}\frac{np-q}{n^n(n+1)} + q^{n-2}\frac{np-q}{n^n}\,\frac{q(n+1)^2+np-q}{(n+1)^2}+\ldots\right]qy\Bigg\} = kS.\end{aligned} \tag{20}$$

En négligeant l'effet de la fraction de surface libre dans l'équation cinétique différentielle (4), on a obtenu l'équation cinétique intégrale suivante :[4]

$$-V_0 Dy + V_0(1+D)\ln\frac{1}{1-y} = kS \tag{21}$$

où

$$k = \frac{k_1 b_1}{1 + b_1} \tag{22}$$

et

$$D = \frac{n - b_1 + b_2 + \ldots + b_i}{1 + b_1}. \tag{23}$$

En comparant les équations (20) et (21), on constatera que l'équation (20) est plus générale et se réduira à l'équation (21) si on retient dans l'accolade seulement le premier et le dernier terme. Evidemment, la signification des constantes cinétiques diffère dans les deux équations. Ainsi qu'on l'a déjà démontré dans l'étude antérieure,[1] le fait de négliger l'effet de la fraction de surface libre nous conduit à masquer la dépendance des constantes cinétiques de certains paramètres du processus, par exemple — la pression totale.

Nous présentons plus loin quelques cas particuliers d'application des équations cinétiques établies, souvent rencontrées dans l'analyse des réactions monomoléculaires superficielles. Nous considérons connus, dans la note déjà citée,[1] deux grands groupes de réactions, respectivement :

A. Les réactions monomoléculaires superficielles dont la vitesse n'est pas réduite par l'adsorption des produits de réaction, pour lesquelles $\sum_{2}^{i} b'_i p_i < 1$, ainsi que les relations (3) et (5), peuvent être particularisées comme suit

$$\theta_1 = \frac{b'_1 p_1}{1 + b'_1 p_1} \tag{24}$$

et

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b'_1 p_1}. \tag{25}$$

B. Les réactions monomoléculaires superficielles dont la vitesse est réduite par l'adsorption des produits de réaction, pour lesquelles, faute de conditions supplémentaires, le degré de recouvrement de la surface par le réactant et la fraction de surface libre doivent être exprimés par les formules (3) et, respectivement (5).

A. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS MONOMOLÉCULAIRES SUPERFICIELLES, NON INHIBÉES PAR L'ADSORPTION DES PRODUITS DE RÉACTION

1. *Adsorption faible du gaz réactant.* Dans ces conditions, $b'_1 p_1 < 1$, ainsi que

$$\theta_1 = b'_1 p_1 \tag{26}$$

et

$$\theta_0 = 1 \tag{27}$$

En tenant compte de la relation (7) et en introduisant dans (2) l'expression particulière de θ_1 exprimée par (26), on obtient

$$\omega = k\,\frac{1-y}{1+ny}, \tag{28}$$

la signification de la constante k étant donnée par la relation (12). En introduisant l'expression (28) dans l'équation (1) et en intégrant, on obtient

$$kS = -\,V_0\,ny + V_0\,(1+n)\ln\frac{1}{1-y}. \tag{29}$$

Comme on s'y attendait, étant donné la valeur égale à l'unité de la fraction de surface libre, on a retrouvé l'équation (21) pour laquelle $D = n$.

2. *Adsorption mesurable du gaz réactant.* Dans ce cas, en introduisant les formules (23) et (24) dans l'équation (2), on obtient

$$\omega = k\,\frac{(1-y)\,(1+ny)^n}{(p+qy)^{n+1}}. \tag{30}$$

où les significations de k et de p sont exprimées par les relations (12), respectivement (13), et q résulte par la particularisation de la relation (14)

$$q = n - b_1$$

L'intégration de l'équation différentielle obtenue par l'introduction de la relation (30) dans (1) nous conduit au résultat suivant

$$\begin{aligned} V_0\Big\{&(n+1)\ln\frac{1}{1-y} + \frac{b_1^{n+1}(n+1)^{n+1}}{n^{n+1}(1-n^2)}\left[(1+ny)^{1-n}-1\right] + \\ &+ \frac{b_1^n(n+1)^{n-1}\left[(n-b_1)(n+1)+b_1\right]}{n^{n+1}}\cdot\frac{1}{2-n}\left[(1+ny)^{2-n}-1\right]+\ldots+ \\ &+\left[-1+(n-b_1)^{n-1}\frac{b_1}{n^n}+(n-b_1)\frac{b_1}{n^n}\Big((n-b_1)(n+1)+b_1\Big)+\ldots\right](n-b_1)y\Big\}=kS \end{aligned} \tag{31}$$

Pour le cas de $n = 1$, en intégrant l'équation (1), on obtient l'équation cinétique suivante

$$V_0\left[(1+b_1)^2\ln\frac{1+y}{1-y} - (1-b_1^2)\ln(1-y^2) - (1-b_1^2)\,y\right] = kS. \tag{32}$$

3. *Adsorption forte du gaz réactant.* Dans ces conditions

$$\theta_1 = 1 \tag{33}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{b_1' p_1} \tag{34}$$

et

$$\omega = k_1 \frac{1}{(b_1' p_1)^n} \tag{35}$$

En introduisant la relation (35) dans (1), on obtient

$$V_0 \mathrm{d}y = \frac{k_1}{b_1^n} \left(\frac{1 + ny}{1 - y} \right)^n S_0 \mathrm{d}l \tag{36}$$

qui, par intégration nous conduit à l'équation cinétique intégrale suivante [1,6]

$$\frac{k_1 S}{b_1^n} = V_0 \frac{1}{n^{n+1}} \frac{\sum\limits_{\nu=0}^{n} C_n^\nu (n+1)^{n-\nu} (-1)^{\nu+1}}{n - \nu - 1} \left[\frac{1}{(1 + ny)^{n-\nu-1}} - 1 \right] \tag{37}$$

où C_n^ν représente le symbole usuel pour des combinaisons de n objets, ν à ν. La relation (37) sera valable si on respecte la condition

$$n - \nu \geqslant 2$$

La forme des équations (36) et (37) est différente de celle des équations générales (16) et (19). Pour essayer d'obtenir des formules similaires aux équations (16) et (19), on a eu recours à un artifice de calcul. Dans l'équation générale de la vitesse de réaction correspondant au groupe A de réactions

$$\omega = \frac{k_1 b_1' p_1}{(1 + b_1' p_1)^{n+1}}, \tag{38}$$

on pose la condition $b_1' p_1 > 1$ qui définit le cas A3.

On obtient ainsi

$$\omega = k_1 \frac{b_1' p_1}{(b_1' p_1)^{n+1}} \tag{39}$$

---

[6] M. L. SMOLYANSKI, «Tablitzy neopredelennyh integralov», Gossudarstvennoe izdatelstvo fizico-matematicheskoi literatury, Moscou, 1963, p. 14.

Sans opérer de simplification dans la fraction de (39) et procédant comme pour les cas antérieurs, on obtient

$$\omega = k\,\frac{(1-y)(1+ny)^n}{(b_1-b_1y)^{n+1}} \tag{40}$$

En introduisant la relation (40) dans (1), on déduit

$$V_0\,\mathrm{d}y = k\,\frac{(1-y)\,(1+ny)^n}{(b_1-b_1y)^{n+1}}\,S_0\,\mathrm{d}l, \tag{41}$$

équation qu'on peut traiter comme un cas particulier de l'équation (15), pour $p = b_1$ et $q = -b_1$. En intégrant selon le procédé connu[1], on obtient l'équation cinétique intégrale

$$\begin{gathered} V_0\left\{\frac{b_1^{n+1}(n+1)^{n+1}}{n^{n+1}(1-n^2)}\Big[(1+ny)^{1-n}-1\Big]-\right.\\ -\frac{b_1^{n+1}(n+1)^{n-1}}{n^n}\,\frac{1}{2-n}\,[(1+ny)^{2-n}-1]+\ldots- \\ \left.-\left[(-1)^{n-1}\frac{b_1^n}{n^n}-(-1)^{n-2}\frac{b_1^n}{n^{n-1}}+\ldots\right]b_1y\right\}=kS \end{gathered} \tag{42}$$

Ni la forme intégrale de l'équation cinétique, exprimée par (42), ne réussit à reproduire la formule générale (19), car il lui manque le terme en $\ln\dfrac{1}{1-y}$ qui, ainsi qu'on l'a remarqué, est compris aussi dans la formule intégrale (20). Ceci constitue encore un argument en faveur d'un traitement séparé des différents cas de réactions, ainsi que de la nécessité de tenir compte de l'effet de la fraction de surface libre dans l'équation différentielle de la vitesse de réaction.

Pour $n = 1$, l'équation cinétique intégrale correspondant au cas A3 est exprimée par

$$V_0\,[2\ln(1+y)-y] = kS \tag{43}$$

B. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS MONOMOLÉCULAIRES SUPERFICIELLES, INHIBÉES PAR L'ADSORPTION DES PRODUITS DE RÉACTION

1. *Adsorption faible du gaz réactant et adsorption mesurable des produits de réaction.* Quantitativement, la condition B1 peut être exprimée par l'inégalité $b_1'p_1 < 1$, ainsi que

$$\theta_1 = \frac{b_1'p_1}{1+\sum\limits_{2}^{i} b_i'p_i} \tag{44}$$

et

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum\limits_2^i b'_i p_i} \tag{45}$$

En tenant compte de ces formules et en introduisant les expressions (7) et (8) des pressions partielles, on détermine l'expression particulière suivante de la vitesse de réaction

$$\omega = k \frac{(1-y)(1+ny)^n}{\left[1 + \left(n + \sum\limits_2^i b_i\right) y\right]^{n+1}} \tag{46}$$

qui, introduite dans (1), nous conduit à

$$V_0 \left\{ \frac{\left[1 + \left(n + \sum\limits_2^i b_i\right) y\right]^{n+1}}{(1-y)(1+ny)^n} \right\} \mathrm{d}y = kS_0 \, \mathrm{d}l, \tag{47}$$

dont toutes les grandeurs ont des significations connues. En intégrant l'équation différentielle (47), on obtient

$$\begin{aligned}
&V_0 \left\{ \frac{\left(1 + n + \sum\limits_2^i b_i\right)^{n+1}}{(n+1)^n} \ln \frac{1}{1-y} + \frac{\left(-\sum\limits_2^i b_i\right)^{n+1}}{n^{n+1}(1-n^2)} [(1+ny)^{1-n} - 1] + \right. \\
&+ \frac{\left(-\sum\limits_2^i b_i\right)^n}{n^n} \cdot \frac{\left(n + \sum\limits_2^i b_i\right)(n+1)^2 - \sum\limits_2^i b_i}{(n+1)^2} \cdot \\
&\cdot \frac{1}{n(2-n)} [(1+ny)^{2-n} - 1] + \ldots + \left[- \frac{\left(1 + n + \sum\limits_2^i b_i\right)^n}{(n+1)^n} - \right. \\
&- \frac{\left(n + \sum\limits_2^i b_i\right)^{n-1} \sum\limits_2^i b_i}{n^n (n+1)} - \frac{\left(n + \sum\limits_2^i b_i\right)^{n-2} \sum\limits_2^i b_i}{n^n} \cdot \\
&\left. \left. \cdot \frac{\left(n + \sum\limits_2^i b_i\right)(n+1)^2 + \sum\limits_2^i b_i}{(n+1)^2} + \ldots \right] \cdot \left(n + \sum\limits_2^i b_i\right) y \right\} = kS
\end{aligned} \tag{48}$$

Revue Roumaine de Chimie, 16, 495–506 (1971)

Pour $n = 1$, on obtient l'équation cinétique intégrale suivante

$$V_0 \left\{ \frac{2 + 2 \sum\limits_2^i b_i + \left(\sum\limits_2^i b_i \right)^2}{2} \ln \frac{1 + y}{1 - y} - \left(1 + \sum\limits_2^i b_i \right) \ln (1 - y^2) - \right.$$

$$\left. - \left[1 + 2 \sum\limits_2^i b_i + \left(\sum\limits_2^i b_i \right)^2 \right] y \right\} = kS \tag{49}$$

2. *Adsorption faible du gaz réactant et adsorption forte des produits de réaction.* Cette condition est exprimée par les inégalités $b_1' p_1 < 1$ et $\sum\limits_2^i b_i' p_i < 1$. Dans ce cas

$$\theta_1 = \frac{b_1' p_1}{\sum\limits_2^i b_i' p_i} \tag{50}$$

et

$$\theta_0 = \frac{1}{\sum\limits_2^i b_i' p_i} \tag{51}$$

Par le même procédé que dans les cas antérieurs, on déduit l'équation cinétique différentielle suivante

$$V_0 \mathrm{d}y = k \frac{(1 - y)(1 + ny)^n}{\left[\left(\sum\limits_2^i b_i \right) y \right]^{n+1}} S_0 \, \mathrm{d}l \tag{52}$$

qui, intégrée, nous conduit à

$$V_0 \left\{ \frac{\left(\sum\limits_2^i b_i \right)^{n+1}}{(n + 1)^n} \ln \frac{1}{1 - y} + \frac{\left(- \sum\limits_2^i b_i \right)^{n+1}}{n^{n+1} (1 - n^2)} [(1 + ny)^{1-n} - 1] + \right.$$

$$+ \frac{\left(- \sum\limits_2^i b_i \right)^n}{n^n} \cdot \frac{\sum\limits_2^i b_i (n + 1)^2 - \sum\limits_2^i b_i}{(n + 1)^2} \cdot \frac{1}{n(2 + n)} [(1 + ny)^{2-n} - 1] + \ldots + \tag{53}$$

$$\left. + \left[- \frac{\left(\sum\limits_2^i b_i \right)^n}{(n+1)^n} - \frac{\left(\sum\limits_2^i b_i \right)^n}{n^n (n+1)} - \frac{\left(\sum\limits_2^i b_i \right)^{n-1}}{n^n} \cdot \frac{\sum\limits_2^i b_i (n+1)^2 - \sum\limits_2^i b_i}{(n+1)^2} + \ldots \right] \left(\sum\limits_2^i b_i \right) y \right\} = kS$$

Pour $n = 1$, l'équation cinétique intégrale a la forme [1]

$$V_0\left(\sum_2^i b_i\right)^2\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1+y}{1-y}-y\right)=kS. \tag{54}$$

3. *Adsorption forte du gaz réactant et des produits de réaction.* La condition B3 est réalisée pour $b'_1 p_1 > 1$ et $\sum_2^i b'_i p_i > 1$, ainsi que les relations (3) et (5) deviennent

$$\theta_1=\frac{b'_1 p_1}{b'_1 p_1+\sum_2^i b'_i p_i} \tag{55}$$

et

$$\theta_0=\frac{1}{b'_1 p_1+\sum_2^i b'_i p_i} \tag{56}$$

En procédant de la manière connue, on déduit l'équation cinétique différentielle suivante

$$V_0\,\mathrm{d}y = k\,\frac{(1-y)(1+ny)^n}{\left[b_1+\left(\sum_2^i b_i-b_1\right)y\right]^{n+1}}\,S_0\,\mathrm{d}l \tag{57}$$

qui intégrée, devient

$$\begin{multline}
V_0\left\{\frac{\left(\sum_2^i b_i\right)^{n+1}}{(n+1)^n}\ln\frac{1}{1-y}+\frac{\left[b_1(n+1)-\sum_2^i b_i\right]^{n+1}}{n^{n+1}(1-n^2)}\left[(1+ny)^{1-n}-1\right]+\right.\\
+\frac{\left[b_1(n+1)-\sum_2^i b_i\right]^n}{n^n}\cdot\frac{\left(\sum_2^i b_i-b_1\right)(n+1)^2+b_1(n+1)+\sum_2^i b_i}{(n+1)^2}\cdot\\
\cdot\frac{1}{n(2-n)}\left[(1+ny)^{2-n}-1\right]+\ldots+\left[-\frac{\left(\sum_2^i b_i\right)^n}{(n+1)^n}+\left(\sum_2^i b_i-b_1\right)^{n-1}\cdot\right.\\
\cdot\frac{b_1(n+1)-\sum_2^i b_i}{n^n(n+1)}+\left(\sum_2^i b_i-b_1\right)^{n-2}\cdot\frac{b_1(n+1)-\sum_2^i b_i}{n^n}\cdot\\
\left.\left.\cdot\frac{\left(\sum_2^i b_i-b_1\right)(n+1)^2-b_1(n+1)-\sum_2^i b_i}{(n+1)^2}\right]\left(\sum_2^i b_i-b_1\right)y\right\}=kS. \tag{58}
\end{multline}$$

Pour $n = 1$, on obtient une équation cinétique intégrale[1] de forme

$$V_0 \left\{ \left[\frac{2b_1^2 + \left(\sum_2^i b_i \right)^2 + 2b_1 \sum_2^i b_i}{2} \right] \ln \frac{1+y}{1-y} - b_1 \left(\sum_2^i b_i - b_1 \right) \ln (1 - y^2) - \right.$$

$$\left. - \left[\left(\sum_2^i b_i \right)^2 - 2b_1 \sum_2^i b_i + b_1^2 \right] x \right\} = kS. \qquad (59)$$

La vérification expérimentale de l'équation (21) pour une série de réactions catalytiques comme la disproportionnation de l'hydrogène des oléfines, la décomposition thermique de certains hydrocarbures et la déshydratation de l'alcool éthylique sur des catalyseurs d'argiles activées et d'alumosilicates,[4] constitue en même temps une vérification de l'équation (20) ou de ses formes particulières, étant donné que, en général, dans l'équation cinétique intégrale, la prépondérance revient aux termes en $\ln \frac{1}{1-y}$ et en y de la parenthèse qui multiplie la vitesse spatiale V_0.

CONCLUSIONS

Le calcul cinétique formel des réactions monomoléculaires superficielles en courant, basé sur le modèle de Frost et tenant compte de l'effet de la fraction de surface libre, a conduit à des formules générales, correctes comme principe et en bon accord avec les données expérimentales.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 507 – 511 (1971)

AN ALTERNATIVE CURRENT PERMEAMETER

T. CHIRULESCU

Institute of Physical Chemistry, Str. Dumbrava Roşie 23, Bucharest, Romania

Received November 10, 1970

After a brief introduction on the principle and the main variants of the a.c. permeameter, a detailed description of the experimental device is made; performances of this device are also given. Finally, the limits of application of the a.c. permeameter in magnetochemistry are discussed.

1. INTRODUCTION

The measuring of the magnetic susceptibility of ferro- and ferrimagnetics may be carried out by means of a permeameter. This [device is used in various researches of magnetochemistry, as gas absorption on the surface of magnetics, [1-3] kinetics of reduction of the nickel supported catalysts,[4,5] etc.

According to Barnett,[6] the permeameter principle was firstly described in 1852 by Weber, who used it in measurements of very small magnetic susceptibility. The permeameter is an induction method and it is based on the electromagnetic induction. The experimental device is associated with two different variants: d.c. permeameter and a.c. permeameter.

The d.c. permeameter is supplied by a d.c. source and a ballistic galvanometer (or a d.c. fluxmeter) is used as measuring instrument.[2,3,6] The a.c. permeameter is supplied by an a.c. source, but the signal detection is achieved by means of an electronic millivoltmeter. [1,4,5]

The advantages of the a.c. permeameter are evinced by a brief comparison of the two variants of permeameter:

1° the d.c. measurements are performed discontinuously, the signal appearing as a pulsation (ballistic galvanometer shiftings), while the a.c.

---

[1] P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3893 (1956); "Adsorption and Collective Paramagnetism", Academic Press, New York and London, 1962, p. 89.

[2] T. Chirulescu and E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1367 (1966).

[3] U. Illgen, Inaugural Dissertation, Berlin, 1969.

[4] W. Heukelom, J. J. Broeder and L. L. van Reijen, *J. Chim. phys.*, **51**, 474 (1954).

[5] D. Barb, M. Morariu, M. Răsvanţă and E. Weismann, *Rev. Roumaine Phys.*, **10**, 927 (1965).

[6] S. J. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **23**, 975 (1952).

measurements are performed continuously, allowing the observation of the transients and even an automatic recording adaptation.[1]

2° the a.c. permeameter may be supplied by a variable frequency generator, measurements with magnetizing field of different frequencies being possible. This is very useful in the study of the gas adsorption on nickel catalysts.[7,8]

Taking into account the above mentioned facts, an a.c. permeameter, which allows the study of changes in magnetization (or magnetic susceptibility) induced by gas adsorption on a finely powdered ferrite, was developed.[9]

2. EXPERIMENTAL DEVICE AND MAGNETIC FIELD GAUGING

The a.c. permeameter achieved by us is, in fact, an improvement of the experimental device previously described.[2,9] Thus, the primary coil consists of a long solenoid (195 mm high and 78 mm internal diameter), having about 5,000 turns of 1.2 mm CuE wire. Two identical measuring coils, mounted on the working cell (made by IFA-Cluj), were inserted into the primary. The resistance of each measuring coil (62 turns of NiCr wire) was 100 ohms. The two measuring coils are series connected in opposition. Three electric terminals are mounted on an insulator board on the top of the working cell : two for the free ends of the coils, and one for common lead.

The primary was fed with an alternative current (of 50 cycles/sec) by means of a Tesla St-2000 voltage stabilizer and variable voltage transformer (ATR-8). The intensity of the stabilized current was measured by an ammeter (2.5 class).

One of the measuring coils contained the sample, the other was empty. The voltage difference across the two coils was measured by a Tesla A.F. millivoltmeter (type B.M. 210). To cancel the signal from the two coils, when both are empty, one of these coils was connected to an 1 Mohm resistor, the other was also connected to a variable resistor of the same resistance[10] (such a high resistance being necessary to keep the phase difference negligible). A variable part of the voltage difference across the two resistors (the signal) could be taken.

The variable resistor was adjusted, so that a signal of minimum level should be obtained. By carefully shielding all leads, the stray signals were reduced to a value smaller than 0.05 mV. Generally, this level represents less than 1% of the signals currently measured.

To gauge the magnetic field, we considered a general relation :

$$H = AI \qquad (1)$$

---

[7] J. W. Geus and A. P. P. Nobel, *J. Catalysis*, **6**, 108 (1966).

[8] G. A. Martin, Thesis, Lyon, 1966.

[9] T. Chirulescu, Doctoral thesis, Bucharest, 1970.

[10] J. W. Geus, A. P. P. Nobel and P. Zwitering, *J. Catalysis*, **1**, 8 (1962).

where A was obtained by three different methods, namely, a) the calculation of the magnetic field intensity inside a long solenoid using the following formula

$$H = 0.4\,\mathrm{nil}^{-1} \tag{2}$$

where $n = 5{,}000$ (number of primary turns), $1 = 195$ mm (length of the primary), i is the primary current intensity in ampers, H – the magnetic field intensity into the primary in oersteds. From Eq. (2) we obtained $A = 314$ oe/A.

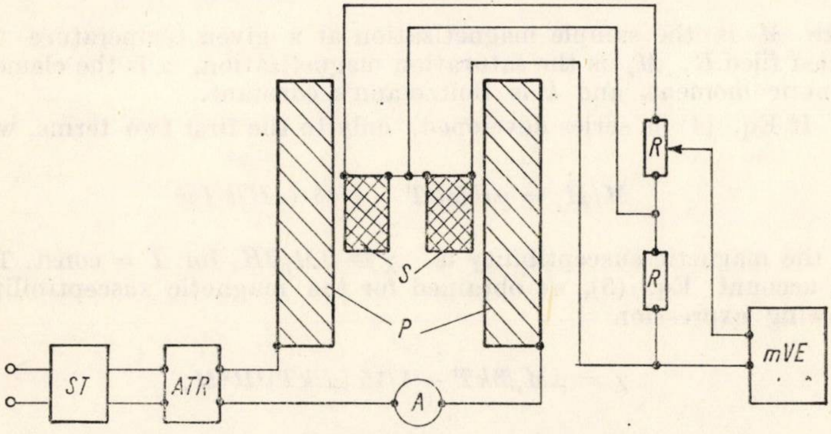


Fig. 1. — Block diagram of the a.c. permeameter; *ST* – voltage stabiliser, *ATR* – variable voltage transformer, *A* – ammeter, *P* – primary coil, *S* – measuring coils, *R* – resistors, *mVE* – electronic millivoltmeter.

b) the ballistic method gives $A = 333$ oe/A.[9]

c) the electromotive force induced into the empty coil was 72×10^{-3} V. This value corresponds to a primary coil current intensity of 0.5 A. The corresponding magnetic field intensity was calculated from the formula

$$H = e_{ef}\,10^{-8}/4.44 fws \tag{3}$$

where $f = 50$ cycles/sec (magnetizing field frequency), $w = 62$ (number of measuring coil turns), and H is the maximum value of magnetic field intensity in oersteds. If we take into account that $H_{ef} = H_{\max}/\sqrt{2} = 0.707 H_{\max}$, we obtain $A = 306$ oe/A.

Therefore, the mean value of the magnetic field constant is $A = (318 \pm 15)$ oe, the maximum error being of only ± 4.7 %.

3. THEORETICAL DISCUSSION

The application of the a.c. permeameter in magnetochemistry is based on the proportionality between the magnetization (respectively magnetic susceptibility) of a sample and the signal measured, respectively, between the relative variations of these magnitudes. Let us see when this proportionality occurs.

We consider a sample which shows a collective paramagnetism behaviour[11]; the magnetization of this sample must verify Langevin's relation, at thermal equilibrium

$$M/M_s = \coth \mu H/kT - kT/\mu H \tag{4}$$

where M is the sample magnetization at a given temperature T and applied filed H, M_s is the saturation magnetization, μ is the elementary magnetic moment, and k is Boltzmann's constant.

If Eq. (4) is series developed, only to the first two terms, we find

$$M/M_s = \mu H/3kT - 1/45\cdot(\mu H/kT)^3 \tag{5}$$

But the magnetic susceptibility is $\chi \equiv \partial M/\partial H$, for $T = \text{const}$. Taking into account Eq. (5), we obtained for the magnetic susceptibility the following expression

$$\chi = \mu M_s/3kT - 1/15.(\mu/kT)^3 H^2 M_s \tag{6}$$

From Eq. (6) we can see that this expression contains two terms: the former does not depend on the magnetic field intensity ($\chi_0 = \mu M_s/3kT$), while the latter is H^2 dependent.

The magnetic susceptibility may be rewritten as

$$\chi = \chi_0[1 - 1/15.(\mu H/kT)^2] \tag{7}$$

The alternative signal amplitude induced by a magnetic field into the measuring coils is

$$U = K\omega H\,(1 + \chi) \tag{8}$$

where K is a constant which depends only on the measuring coils and the mass of the sample, and ω is the applied magnetic field pulsation. From Eq. (8) we can see that the signal amplitude is rigorously proportional to the magnetic susceptibility, only if $\chi \gg 1$. This condition is equivalent to condition (see Eq. (7))

$$\mu H/kT \ll 1 \tag{9}$$

Therefore, the signal measured by the electronic millivoltmeter is rigorously proportional to the sample magnetic susceptibility only in the case of a weak magnetic field and not too low temperatures.

---

[11] C. P. Bean, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1381 (1955).

From Eq. (8) the relative variation of the signal may be written as

$$\Delta U/U = \Delta M/M \cdot \chi/(1 + \chi) \qquad (10)$$

This expression shows that the proportionality between the relative variation of the signal, $\Delta U/U$, and the relative variation of the magnetization, $\Delta M/M$, implies the same condition (9). Therefore, satisfaction of condition (9) entails the following experimental conditions:

1° weak magnetic fields (in our case, $H = 159$ oe),
2° not too low temperatures, and
3° not too large magnetic particles.

Acknowledgement. The author wishes to express many thanks to Mr. M. Morariu from IFA, for kindly securing the working cell.

From Eq. (8) the relative variation of the signal may be written as

$$\Delta I/I = \Delta M/M (1 + \gamma) \qquad (9)$$

The expression shows that the proportionality between the relative variation of the signal, [illegible], and the relative variation of the magnetization, $\Delta M/M$, requires the [illegible] condition [illegible]. The [illegible] saturation [illegible] following [illegible] conditions:

[illegible] magnetic fields [illegible]

[illegible] low temperatures, and

[illegible] magnetic [illegible]

[illegible] The [illegible]

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 513–518 (1971)

CONTRIBUTIONS TO THE SYNTHESIS OF SOME s-TRIAZINE DERIVATIVES AND THEIR BEHAVIOUR TOWARDS Cu IONS

P. SPACU and CRISTINETA MĂRCULESCU

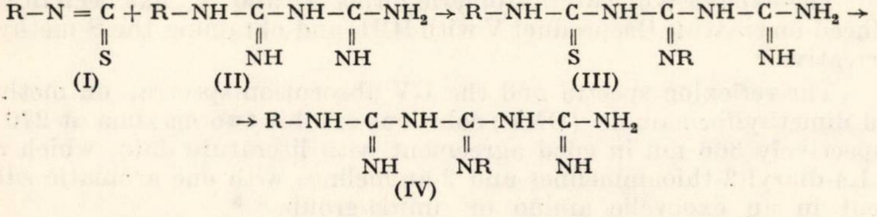
Physical Chemistry Research Center
Bucharest, str. Dumbrava Roşie 23

Received November 16, 1970

The route and the conditions of cyclization of the intermediate products in the reactions between arylbiguanides and arylisothiocyanates are investigated. The characterization of the cyclic derivatives obtained, is performed on account of their possibility to form coordination compounds with copper halogenides. The IR, reflexion, UV and visible absorption spectra and the magnetic data give a hint to elucidate the composition of the s-triazine derivatives and the coordination compounds.

Based on the multiple pharmacological action of biguanides, we undertook to obtain some biguanido-thiourea derivatives, capable to exhibit a particular, specific therapeutical activity.

The attempts to synthesize arylthiocarbamoyl-biguanides, according to the indications of Guha and Guha [1] and Sen and Gupta[2] (using the condensation reaction of substituted biguanides with arylisothiocyanates) did not succeed. The reaction has always lead to cyclic compounds (s-triazine derivatives), obtained almost concomitantly with us by Kurzer and Pitchforck. [3] Since the reactions are complex and lead simultaneously to different products, we have varied the nature and the number of the substituents in the biguanides, as well as the conditions of the reaction (solvent, temperature, time, a.s.o.) in order to obtain stable biguanide-thioureas, which should lead, by ammonolysis, to triguanides.



$$\underset{\mathrm{(I)}}{R-N=\underset{\underset{S}{\|}}{C}} + \underset{\mathrm{(II)}}{R-NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH_2} \rightarrow \underset{\mathrm{(III)}}{R-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{NR}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\mathrm{(IV)}}{R-NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{NR}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH_2}$$

---

[1] S. S. GUHA and P. C. GUHA, *J. Sci. Ind. Res. India*, **11B**, 319 (1952).

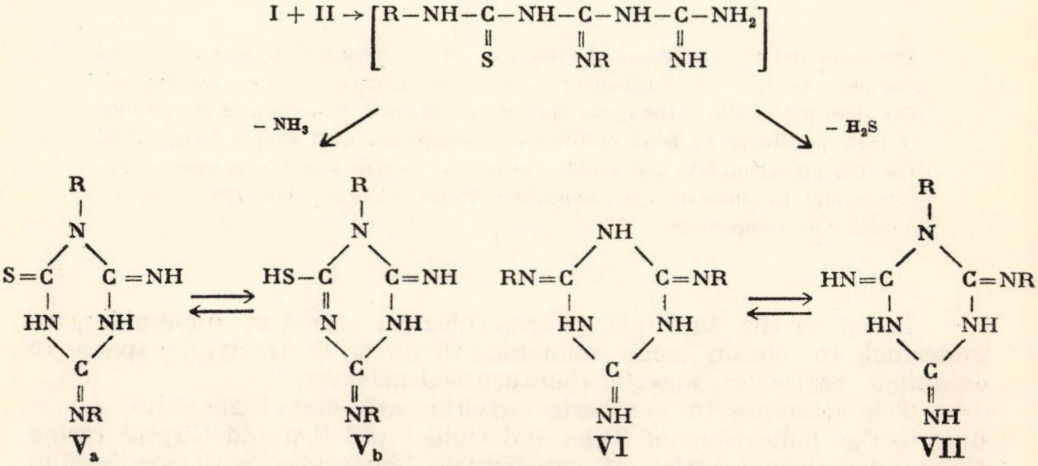
[2] A. B. SEN and S. G. GUPTA, *J. Indian Chem. Soc.*, **40**, 578 (1963).

[3] F. KURZER and E. D. PITCHFORK, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 1878.

However, the very unstable thiourea-derivatives adducts, could not be isolated or characterized, since they cyclize spontaneously with elimination of hydrogen sulphide and ammonia or amine.

The present paper deals with the route and the conditions of cyclization of the intermediate products. The characterization of the cyclic derivatives is performed in view of finding, eventually, the possibility to hinder or to slow down the process of cyclization and to stop, in this way, the reaction, in the stage of thiocarbamoyl-biguanide.

On carrying out the reaction in DMF medium, with equimolecular amounts of arylbiguanides and arylisothiocyanates, at room temperature, and by isolating the final product, in acid medium, a concomitant elimination of hydrogen sulphide and ammonia takes place, according to the scheme :



1.4.-Disubstituted-2-thioammelines (V) are obtained with better yields, in the above mentioned conditions ; however, in a higher temperature range, hydrogen sulphide is preferentially released, so that substituted melamines (VI, VII) tend to become main products, the yield increasing in time.

1.4.-Diphenyl-2-thioammeline has been obtained with a 40 – 42 % yield and its composition has been confirmed by elementary analyses, reflexion, UV absorption and IR spectra.

The existence of two tautomeric forms V_a and V_b, has been initially evinced on treating the product V with ICH_3 and obtaining the S-methylate derivative.[3]

The reflexion spectra and the UV absorption spectra, on methanol and dimethylformamide (DMF) solutions exhibit two maxima at 270 and respectively 306 nm in good agreement with literature data, which refer to 1.4-diaryl-2-thioammelines and 2-ammelines with one aromatic substituent in an exocyclic amino or imino-group.[3–5]

---

[4] F. KURZER and E. D. PITCHFORK, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6296.

[5] R. C. HIRT and R. SCHMIDT, *Spectrochim. Acta*, **12**, 127 (1958)

The IR spectra show numerous bands in the 400–3500 cm^{-1} range. However, we limit ourselves to the 670 cm^{-1} band, assigned to the C–S bond, and to the 1637 cm^{-1} band, assigned to the C = NH bond, hardly outlined. This last band could account for the presence of tautomeric forms.

We undertook to characterize the 1.4-disubstituted-2-thioammelines also, by the possibility to form coordination compounds, based on the fact that substituted biguanides yield numerous complex combinations with transitional metals.[6–8]

To this purpose, the possible reaction between 1.4-diphenyl-2-thioammeline (TA) and copper halogenides, in various reaction conditions, was investigated. Thus, in methanol or ethanol, on slight heating or in cold DMF, compounds of the form $CuTAX_2$ (X = Cl, Br) are obtained, whose composition has been established, based on chemical analysis, on some chemical reactions and on spectral data.

The compounds mentioned above, deep coloured substances, are stable in the air, in solid state as well as in cold solution. They are slightly soluble in cold DMF, partially soluble in methanol and ethanol and insoluble in ethylether.

In substitution reactions, in DMF, and in anhydrous conditions, the compound $CuTACl_2$ yields products of the form $CuTAX_2$ (X = Br, I, SCN, N_3) deep coloured from red-brown to black-greenish.

On heating, the dimethylformamide and ethanol solutions turn yellow and in time, highly coloured yellow compounds are formed (the conversion rate increases in the order $Cl \rightarrow Br \rightarrow I \rightarrow SCN \rightarrow N_3$).

The products initially obtained, are paramagnetic ($M_{ef} \sim 1{,}79$–$1{,}82$ M.B.) corresponding to d^9; the yellow ones are diamagnetic (d^{10}).

The reflexion spectra and the UV and visible absorption spectra, in methanol and DMF solutions of the compounds $CuTAX_2$ (X = Cl, Br) as well as those of the ligand are reported in table 1, where the absorption maxima and the molar extinction coefficients are presented.

The UV spectra of the coordination compounds present the band of the ligand, slightly shifted; they also show two bands in the visible range. The former around 400 nm could be a charge-transfer band, and the latter, around 800 nm, a d–d transition band. These maxima are sensibly influenced by the solvents.

In the IR spectra most bands of the ligand are to be seen (table 2); mention should be made that the 670 cm^{-1} and 735 cm^{-1} bands disappear as a consequence of the coordination. The 1460 cm^{-1} band, assigned to the N = C = S bond, as well as the 1637 cm^{-1} band, assigned to the C = NH bond, both showing a shoulder in the ligand, are very marked in chloride and bromide ($CuTAX_2$).

---

[6] C. Gheorghiu, *Analele Univ. Buc.* **XVII**, 37 (1968).

[7] P. Ray, *Chem. Rev.*, **61**, 313 (1961).

[8] C. Gheorghiu, Contribuţii la Chimia coordinativă a metalelor platinice, Dissertation, Bucharest, 1967.

Table 1

Absorption maxima and molecular extinction coefficient

Compound	CH$_3$OH			DMF			Solid substance	
	max nm	max cm^{-1}	log	max nm	max cm^{-1}	log	max nm	max cm^{-1}
TA	276	36 230	4 247	276	36 230	4 389	270	37 030
	306	32 680	4 374	314	31 840	4 436	304	32 890
CuTACl$_2$	270	37 030	4 325	278	36 000	4 458	297	33 670
	300	33 330	4 284	298	33 550	4 430	310	32 260
	372	26 880	3 547	410	24 390	3 386	415	24 090
	790	12 650	1 256	820	12 190	2 199	775	12 900
CuTABr$_2$	274	36 490	4 339	274	36 490	4 489	290	34 480
	302	33 110	4 362	314	31 840	4 436	328	30 480
	389	25 700	3 322	390	25 640	2 974	410—420	24 390
	800	12 500	2 099	860	11 620	2 125	765	23 810

Table 2

Infrared absorption maxima

1.4-Diphenyl-2-thioammeline (TA)		CuTACl$_2$		CuTABr$_2$	
Max. cm^{-1}	Trans. %	Max. cm^{-1}	Trans. %	Max. cm^{-1}	Trans. %
490	56	500	70	500	83
510	66	513	70	510	84
572	95	562	72	565	87
595	93	612	71	612	88
625	76	633	72	630	84
670	76	—	—	—	—
701	23	692	59	695	64
735	42	—	—	—	—
772	31	770	44	768	50
863	82	850	93	850	94
925	86	910	92	910	93
953	56	960	91	955	96
1010	72	1015	79	1012	84
1033	66	1036	83	1037	90
1050	86	1060	90	1060	95
1078	88	1080	96	1080	92
1135	73	1110	90	1110	88
1170	44	1160	80	1165	80
1185	51				
1240	34	1240	72	1230	88
1260	42	1260	50	1260	60
1293	58	1293	69	1299	76
1316	53	1315	61	1320	67
1350	16	1360	18	1355	18
1460 shoulder	22	1460 very sharp	34	1460 very sharp	36
1490	2	1490	10	1490	11
1585	2	1575	6	1570	5
1637 shoulder	22	1630 very sharp	14	1620 very sharp	14
1655	11	1666	18	1665	22
3058	49	—	—	—	—
—	—	3100	34	3100	36
3185	16	3200	33	3200	38
3223	12	—	—	—	—
—	—	3450	24	—	—

These changes occurring at the exocyclic grouping, subsequent to the complexation, confirm again, for the ligand, the two above mentioned tautomeric forms, (V_a and V_b).

We shall attempt to emphasize these forms in other coordination compounds of the transitional metals with this ligand, too.

We intend, in our further researches, to isolate, in the reaction between arylbiguanides and arylisothiocyanates, the intermediate, unstable product III, a biguanido-thiourea derivative, by stabilizing it as a complex combination with some various transitional metals.

EXPERIMENTAL

Starting materials

1-Phenylbiguanide — prepared from aniline. HCl and dicyanamide in aqueous solution, by refluxing for half an hour and cold treatment with a 50% aqueous NaOH solution.

Phenylisothiocyanate — prepared from aniline and carbon disulphide in alcoholic medium, by steam distillation.

Synthesis of 1.4-diphenyl-2-thioammeline[3] (TA).

The DMF solution of equimolecular amounts of 1-phenylbiguanide and phenylisothiocyanate is kept for 24 hours at room temperature and avoiding the air. The colour of the solution, light yellow at the beginning, turns orange-greenish. Then to the DMF solution, maintained on ice, an aqueous solution of HCl (3 ml HCl/100 ml H_2O) is added dropwise The separating resinous product is filtered off in a cooled device and without drying, refluxed in ethanol. The white-yellowish product separated, is recrystallized from a great amount of methanol/acetone; m.p. = 263–265°, yield = 40–42%.

Synthesis of $CuTACl_2$

To 1.2 g ↔ TA, suspended in 40 ml Me—OH, 0.68 g of $CuCl_2 . 2H_2O$ are added, under vigorous stirring and slight heating. The greenish-khaky crystals appeared, are filtered, after cooling, washed with some Me—OH and air dried.

In DMF, in the cold, Et_2O precipitated the same compounds, as above.

Anal.: *Calcd.* for $CuC_{15}H_{13}N_5SCl_2$:	Cu %	N %	Cl %	C %
	14.46	15.93	16.03	40.95
Found:	14.14	16.00	15.93	40.55

m.p. = 199–201°

Synthesis of $CuTABr_2$

a) 1.2 g TA in 20 ml Me—OH are added to a solution of 0.9 g $CuBr_2$ in 10 ml Me—OH, on slight heating, the dark red crystals separated, are immediatly filtered off, and washed with some Me—OH.

The same product is obtained when working in DMF and precipitating with Et_2O, at room temperature.

b) Adding an excess of KBr to a DMF solution of $CuTACl_2$, a dark red solution is obtained. The potassium chloride is filtered off, and the filtrate treated with Et_2O. After filtration, the precipitate formed, is washed with ether on the filter.

Anal. : *Calcd.* for $CuC_{15}H_{13}H_5SBr_2$:	Cu %	N %	Br %
	12.08	13.25	30.25
Found :	11.90	13.16	30.04

m.p. = 162–165°.

The uncorrected melting points have been determined with a Boetius heating mass. The UV and visible absorption spectra, as well as the reflexion spectra have been read on a VSU_1 Carl Zeiss Jena Universal spectrophotometer in the 220–1200 nm range. The choice of the cells, the suitable concentration of the solutions, as well as the calculation of the molar extinction coefficients were performed using the diagram mentioned in the literature.[6]

IR spectra have been recorded on a UR10 Carl Zeiss Jena spectrophotometer, using the technique of the pelletted powders (KBr).

For the determination of the magnetical susceptibility, the Gouy method was applied, at room temperature, and using as a standard the mercury (II) tetracyanatocobaltiate (II).

Revue Roumaine de Chimie, 16, 4, 519–526 (1971)

ÉQUILIBRES THERMIQUES DE PHASE DU SYSTÈME $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ ET LEURS APPLICATIONS AUX SUPERRÉFRACTAIRES ZIRCONIQUES STABILISÉS*

S. SOLACOLU, R. DINESCU, A. BĂRBULESCU et MARIANE KEUL

Centre de Chimie Physique,
Bucarest, 23, str. Dumbrava Roşie

Reçu le 9 octobre 1970

On a effectué l'étude préliminaire des équilibres thermiques de phase du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. On a étudié la stabilisation du ZrO_2 cubique par des additions isomorphes d'oxydes de métaux alcalino-terreux. On a étudié le détail de deux plans du tétraèdre à quatre composants au niveau de 70% ZrO_2 et à celui de 35% ZrO_2 en déterminant les propriétés à la cuisson à 1650°, c'est-à-dire: les composants chimiques, la porosité et la contraction. On a établi des zones et les limites de composition que les superréfractaires zirconiques occupent dans le système à quatre composants. On a établi les types de superréfractaires zirconiques, le domaine de composition des différents types et leur domaine d'utilisation. On a également établi l'étroite corrélation entre les équilibres thermiques de phase du système, la constitution chimique phasale des masses synthétisées et leur propriétés à la cuisson.

Les superréfractaires zirconiques ont pris une importance technique toute particulière à cause de leur haute réfractairité et de leur stabilité chimique beaucoup plus grande que celles des masses fondues. Deux sortes de ces matériaux sont en général produits industriellement, notamment à 70% et à 35% de ZrO_2. Dans le présent ouvrage on a considéré des sections planes par le système quaternaire $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ situées aux cotes de 70% et respectivement 35% ZrO_2 et la stabilisation du ZrO_2 par oxydes alcalino-terreux.

1. RELATIONS D'ÉQUILIBRE THERMIQUE DU SYSTÈME

$CaO - A_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$

Parmi les systèmes binaires et ternaires de zirconates dans le cadre de ce système on a étudié :

---

* Le contenu de cet article a été communiqué à la Conférence Républicaine de Chimie Physique Générale et Appliquée, le 1–4 septembre 1970.

1.1. *Le système* $CaO-ZrO_2$ étudié par Ruff,[1] Dietzel et Tober,[2] Keler et Todina, [3] Cocco,[4] Tien et Subbarau,[5] qui ont signalé la présence du zirconate de calcium $CaO.ZrO_2$ et un large domaine de solution solide.

1.2. *Le système* $Al_2O_3-ZrO_2$ étudié par Suzuki et Kimura, [6] Budnikov et Litvacovski, [7] Norton, [8] Geller[9] qui ont signalé qu'il n'existe pas de composés chimiques dans ce système.

1.3. *Le système* SiO_2-ZrO_2 étudié par Geller et Lang,[10] Toropov et Galakov,[11] Barlett[12] et Glasser, Warshaw et Roy,[13] qui signalent le composé silicate de zirconium $ZrO_2.SiO_2$, un domaine de solution solides et un domaine de solutions de deux liquides non miscibles.

1.4. *Le système* $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ étudié par Berejnoi et Kordyuk[14] qui signalent l'aluminozirconate de calcium $7CaO.3Al_2O_3.ZrO_2$.

1.5. *Le système* $CaO-SiO_2-ZrO_2$ étudié par Matsumoto, Sawamoto, Koide,[15] Berejnoi et Kordyuk[16] ainsi que par Qureshi et Brett,[17] ces derniers ayant signalé un silicozirconate de calcium, le $3CaO.ZrO_2.2SiO_2$, composé hydrolysable dans l'eau, ainsi qu'un domaine de solutions solides du ZrO_2.

1.6. *Le système* $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ étudié par Rea,[18] Budnicov et Litvakovscki,[7] Kordyuk et Gulico,[19] Sawamoto et Waki,[20] Qureshi et Brett[21] qui montrent que dans ce système il n'existe pas de composés chimiques ternaires :

1.7. *Le système* $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ a été étudié dans le présent ouvrage. Dans le diagramme 1 on propose le modèle relatif aux relations d'équilibres thermiques. Le système comprend 24 sous-systèmes dont les coordinations de paragenèses sont comprises dans le tableau 1 et figure 1.

---

[1] O. Ruff, F. Ebert et E. Stephan, *Z. anorg. Chem.*, **180**, 219 (1929).

[2] A. Dietzel et H. Tober, *Ber. dtsch. keram. Ges.*, **30**, 47, 41 (1953).

[3] E. K. Keler et H. A. Todina, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **103**, 247 (1955).

[4] A. Cocco, *Chimica e Industria*, **41**, 882 (1959).

[5] T. Y. Tien et E. C. Subbarau, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1047 (1963).

[6] H. Suzuki, S. Kimura, H. Yamada et T. Yamauchi, *J. Ceram. Assoc. Japan*, **69**, 52 (1961); **69**, 345 (1961); H. A. Toropov et coll., « Diagramele de stare ale sistemelor silicatice », Ier vol., ed. Nauka, Moscou, 1965, p. 299.

[7] P. P. Budnikov et A. A. Litvakovski, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **106**, 267 (1956).

[8] H. Norton, « Refractaries », IIIe éd., 1949, p. 315.

[9] R. F. Geller, P. J. Yavorsky, B. L. Steierman et A. S. Creamer, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **36**, 303 (1946).

[10] R. F. Geller et S. M. Lang, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **32**, 157 (1949).

[11] N. A. Toropov et F. Ya. Galakhov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **1956**, 158.

[12] H. Bl. Barlett, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **14**, 837 (1931).

[13] F. P. Glasser, J. Warshow et R. Roy, *Phys. and Chem. Glasses*, **1**, 39 (1960).

[14] A. S. Berejnoi et R. A. Kordyuk, *Dopovidi Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **1963**, 1344.

[15] K. Matsumoto, Ts. Sawamoto et Sh. Koide, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku*, **4**, 124 (1954); W. Eitel « Silicate Science », IIIe vol., Ed. Academic Press, 1965, p. 481.

[16] A. S. Berejnoi et R. A. Kordyuk, *Ogneupory*, **1962**, 85.

[17] M. H. Qureshi et N. H. Brett, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **67**, 205 (1968).

[18] R. F. Rea, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **22**, 95 (1939).

[19] R. A. Kordyuk et I. V. Guliko, *Doklady Acad. Nauk S.S.S.R.*, **142**, 639 (1962).

[20] T. Sawamoto et M. Waki, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku*, **3**, 34 (1953); W. Eitel, « Silicate Science », IIIe vol., Ed. Academic Press, New York; 1965, p. 482.

[21] M. H. Qureshi et N. H. Brett, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **67**, 569 (1968).

Tableau 1

es sous-systèmes d'équilibres thermiques du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

I	$CAS_2-Al_2O_3-A_3S_2-ZrO_2$
II	$CAS_2-CA_6-Al_2O_3-ZrO_2$
III	$C_2AS-CAS_2-CA_6-ZrO_2$
IV	$CA_2-CA_6-C_2AS-ZrO_2$
V	$C_2AS-CA_2-CZ-ZrO_2$
VI	$C_2S-C_2AS-CZ-ZrO_2$
VII	$C_2S-C_2AS-C_3ZS_2-ZrO_2$
VIII	$CS-C_2AS-C_3ZS_2-ZrO_2$
IX	$CS-C_2AS-CAS_2-ZrO_2$
X	$CAS_2-CS-ZS-ZrO_2$
XI	$A_3S_2-CAS_2-ZS-ZrO_2$
XII	$CaO-C_3S-C_7A_3Z-CZ$
XIII	$C_3S-C_2S-C_7A_3Z-CZ$
XIV	$C_2S-CA-C_7A_3Z-CZ$
XV	$C_2S-CA-C_2AS-CZ$
XVI	$CA-CA_2-C_2AS-CZ$
XVII	$CAS_2-A_3S_2-SiO_2-ZS$
XVIII	$CaO-C_3S-C_3A-C_7A_3Z$
XIX	$C_3S-C_2S-C_3A-C_7A_3Z$
XX	$C_3A-C_{12}A_7-C_2S-C_7A_3Z$
XXI	$C_2S-C_{12}A-CA-C_7A_3Z$
XXII	$C_3S_2-CS-C_2AS-C_3ZS_2$
XXIII	$C_2S-C_3S_2-C_2AS-C_3ZS_2$
XXIV	$SiO_2-CS-CAS_2-ZS$

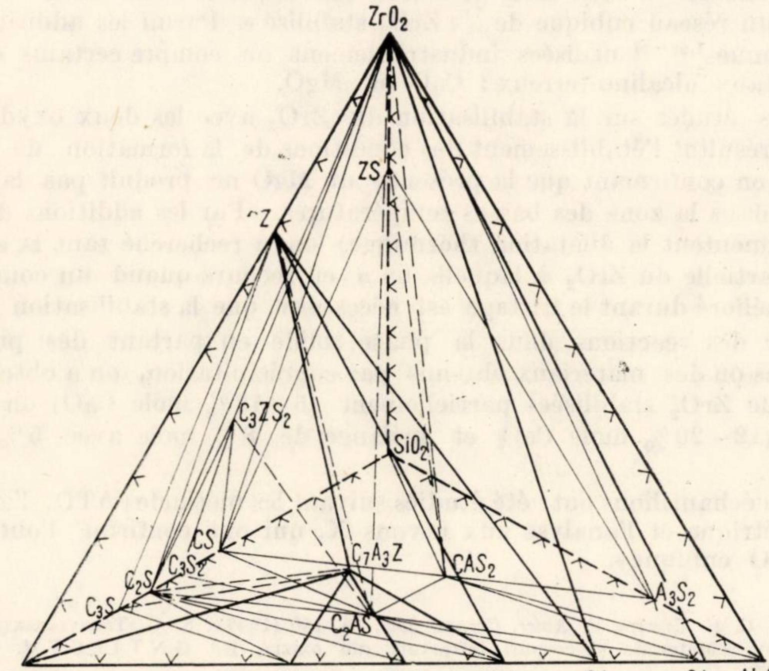

ZrO2
ZS
Z
C3ZS2
SiO2
CS
C3S2
C2S
C3S
C7A3Z
CAS2
A3S2
C2AS
CaO
C3A
C12A7
CA
CA2
CA6
Al2O3

Fig. 1. — Relations des équilibres thermiques du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$.

2. LA STABILISATION DU ZrO_2 CUBIQUE PAR DES ADDITIONS ISOMORPHES D'OXYDES DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

L'étude aux rayons X et électronomiscroscopique des masses de la section plane pour la cote 70% ZrO_2 a mis en évidence la présence du ZrO_2 sous forme polymorphe «cubique», forme stable à toutes les températures jusqu'à 2000° et plus, ayant une réfractairité supérieure à la température de 2400°.

Le bioxyde de zirconium a une structure du type fluorine mais fortement déformée à cause des dimensions de l'ion Zr^{4+}, trop grande pour former la structure du type rutile, et trop petite pour celle du type CaF_2. Le réseau ZrO_2, stable à la température ambiante dans une forme monocline, souffre une transformation polymorphe par chauffage à plus de 1100° et passe à une forme tétragonale. Cette transformation qui est réversible a un effet hystérésis et a lieu avec une importante variation de volume, approximativement 7,7%, qui provoque l'instabilité thermique des produits de zirconie. Pour éliminer cet inconvénient on a eu recours à des additions isomorphes d'oxydes cubiques dont le rayon ionique est de la même dimension ou plus grande que celle du zirconium, [1,22–26] qui provoquent des lacunes dans le réseau anionique et conduisent à la formation du réseau cubique de «ZrO_2 stabilisé». Parmi les additions les plus connues[1,22–24] utilisées industriellement on compte certains oxydes des métaux alcalino-terreux : CaO et MgO.

Nos études sur la stabilisation du ZrO_2 avec les deux oxydes ont eu pour résultat l'établissement des conditions de la formation du réseau cubique en confirmant que la présence du MgO ne produit pas la stabilisation dans la zone des basses températures. Par les additions de CaO (qui augmentent la dilatation thermique) on a recherché tant la stabilisation partielle du ZrO_2 à laquelle on a eu recours quand un comportement amélioré durant le frittage est nécessaire, que la stabilisation totale.

Par des réactions dans la phase solide en partant des produits cristallins ou des matériaux obtenus par coprécipitation, on a obtenu des masses de ZrO_2 stabilisées partiellement (5–12% mole CaO) ou entièrement (12–20% mole CaO et mélange de 8% mole avec 5% mole Mg.O).

Les échantillons ont été étudiés suivant les méthodes ATD, l'analyse dilatométrique et l'analyse aux rayons X, qui ont confirmé l'obtention du «ZrO cubique».

---

[22] C. C. E. Curtis, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **30**, 180 (1947); S. G. Tresviarskii, A. M. Cherepanov, «Materiale şi corpuri refractare din oxizi», Ed. G.N.T.I.L.C.T.M. Moscou, 1957, p. 162.

[23] R. E. Geller et P. J. Yavorsky, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **35**, 87 (1945).

[24] P. Duwez, F. Odell et F. H. Brown, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **35**, 107 (1952).

[25] P. Duwez, F. H. Brown et F. Dodell, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 356 (1951).

[26] M. Bartuxka, *Silikattechn.*, **17**, 35, 79 (1966).

3. SUPERRÉFRACTAIRES ZIRCONIQUES DANS LE CADRE DU SYSTÈME $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

L'étude des mélanges de ce système en section plane à la cote 70 % ZrO_2 a montré que cette section intersecte 11 sous-systèmes figurant dans les diagrammes 2 et 3.

La section plane en système quaternaire à la cote 35 % ZrO_2 intersecte 18 sous-systèmes figurant dans le diagramme 4.

3.1. PARTIE EXPÉRIMENTALE

On est parti d'oxydes d'une pureté au-dessus de 99,5 %, d'une finesse de 0,06 mm, qui ont été homogénéisés. On a confectionné à la pression de 100 kg/cm², des briquettes cylindriques ayant un rayon de $\sim$10 mm, en prenant comme liant de l'alcool polyvinylique. Les briquettes ont été cuites dans un four à gaz à 1650°, avec un régime d'augmentation de température de 100° à l'heure jusqu'à 1400°, en maintenant cette température pendant 40 heures, et ensuite en l'élevant à 1650° au régime d'augmentation de 50° à l'heure. Cette température a été maintenue stationnaire pendant 4 heures. On a refroidi lentement pendant 3 jours. Après la première cuisson les échantillons ont été de nouveaux broyés, rebriquettées et soumis à une seconde cuisson à 1650° dans les mêmes conditions.

Les échantillons cuits ont été soumis aux déterminations suivantes :

— la porosité apparente déterminée par la méthode de l'absorption de l'eau après avoir désaéré les échantillons sous vide ;

— contraction à la cuisson déterminée en mesurant la longueur des échantillons ;

— analyse phasale aux rayons X à l'aide du diffractomètre des rayons X TUR 61.

3.2. DISCUSSION DES RÉSULTATS

Section plane à la cote de 70 % ZrO_2. Les résultats de la porosité apparente sont présentés dans le diagramme 2 dans lequel on a tracé des courbes d'égale porosité en pourcentage.

On a déduit que dans la section de 70 % ZrO_2 du système quaternaire, les superréfractaires zirconiques se situent en trois zones, notamment :

— les superréfractaires zirconiques mullite-corindoniques situés dans le sous-système I : $CAS_2-A_3S_2-Al_2O_3-ZrO_2$;

— les superréfractaires zirconiques anorthitiques situés dans les sous-systèmes I : $CAS_2-A_3S_2-Al_2O_3-ZrO_2$; II : $CAS_2-CA_6-Al_2O_3-ZrO_2$; IX : $CAS_2-CS-C_2AS-ZrO_2$; X : $CAS_2-CS-ZS-ZrO_2$; XI : $CAS_2-A_3S_2-ZS-ZrO_2$;

— les superréfractaires zirconiques géhlénitiques situés dans les sous-systèmes : III : $C_2AS-CAS_2-CA_6-ZrO_2$; IV : $C_2AS-CA_6-CA_2-ZrO_2$; IX : $C_2AS-CS-CAS_2-ZrO_2$.

De ce groupe ont été exclues les masses des sous-systèmes VI : $C_2S-C_2AS-CZ-ZrO_2$ et VII : $C_2S-C_2AS-C_3ZS_2-ZrO_2$ qui ont pour constituant l'orthosilicate de calcium (C_2S) qui est caractérisé par l'inconstance de volume.

Les résultats de la contraction au cours de la cuisson sont présentés dans le diagramme 3 où les courbes d'égale contraction sont tracées en pourcentage. On en déduit qu'en section plane à la cote 70% ZrO_2 du système quaternaire les superréfractaires zirconiques se situent en trois zones, les mêmes que pour les résultats précédents notamment :

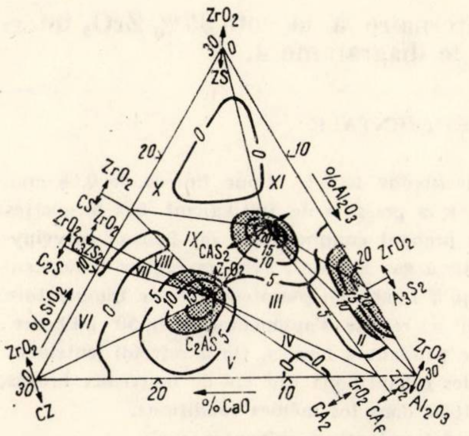

ZrO2
ZS
X
XI
IX
VIII
VII
VI
V
IV
III
II
I
CAS2
C2AS
C2S
CS
CZ
CA2
CA6
A3S2
Al2O3
% SiO2
% Al2O3
% CaO
ZrO2
C3ZS2

Fig. 2. — Courbes de porosité égale (%) après la cuisson à 1650° dans le système $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$. Section plane à la cote 70% ZrO_2.

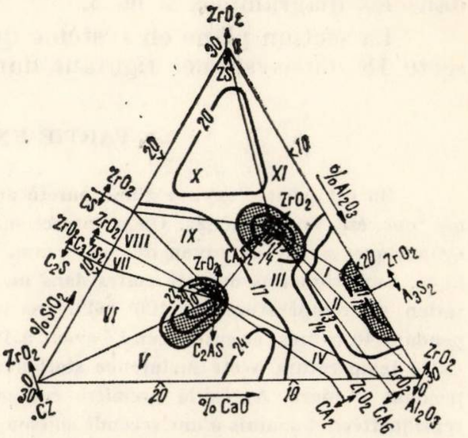

ZrO2
ZS
X
XI
IX
VIII
VII
VI
V
IV
III
II
I
CAS2
C2AS
C2S
CS
CZ
CA2
CA6
A3S2
Al2O3
% SiO2
% Al2O3
% CaO
ZrO2
C3ZS2

Fig. 3. — Courbes de contraction égale (%) après la cuissons à 1650° dans le système $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$. Section plane à la cote 70% ZrO_2.

I: $CAS_2 - A_3S_2 - Al_2O_3 - ZrO_2$; II: $CAS_2 - CA_6 - Al_2O_3 - ZrO_2$; III: $C_2AS - CAS_2 - CA_6 - ZrO_2$: IV: $C_2AS - CA_6 - CA_2 - ZrO_2$; V: $C_2AS - CA_2 - CZ - ZrO_2$; VI: $C_2S - C_2AS - CZ - ZrO_2$; VII: $C_2S - C_2AS - C_3ZS_2 - ZrO_2$; VIII: $CS - C_2AS - C_3ZS_2 - ZrO_2$; IX: $CS - C_2AS - CAS_2 - ZrO_2$; X: $CAS_2 - CS - ZS - ZrO_2$; XI: $CAS_2 - A_3S_2 - ZS - ZrO_2$.

— les superréfractaires zirconiques mullite-corindoniques ;
— les superréfractaires zirconiques anorthitiques ;
— les superréfractaires zirconiques géhlénitiques.

Section plane à la cote 35% ZrO_2. Des 18 sous-systèmes intersectés par le plan de la cote 35% ZrO_2 on a considéré et on a synthétisé les masses comprises en 11 sous-systèmes, notamment : I, II, III, IV, V, VIII, IX, X, XI, XII et XXIV.

On a exclu les masses comprises dans les sous-systèmes VI, VII, XIII, XIV, XV étant donné qu'elles ont pour constituant de paragenèse l'orthosilicate de calcium, lequel par ses multiples transformations polymorphes donne aux réfractaires l'inconstance de volume et provoque leur pulvérisation. On a également exclu les masses du sous-système XII à cause du fait qu'elles ont comme constituant de paragenèse, du CaO libre qui confère également une inconstance de volume aux produits.

Le diagramme 4 nous donne les courbes de porosité égale des échantillons cuits à 1650°. Les masses ayant la plus haute porosité (3 %), qui sont également les plus réfractaires, occupent l'étroite zone hachurée sur le diagramme. Elles sont :

— les superréfractaires zirconiques, mullite corindoniques qui comprennent la composition des superréfractaires Corhart-Zac fabriqués industriellement ;

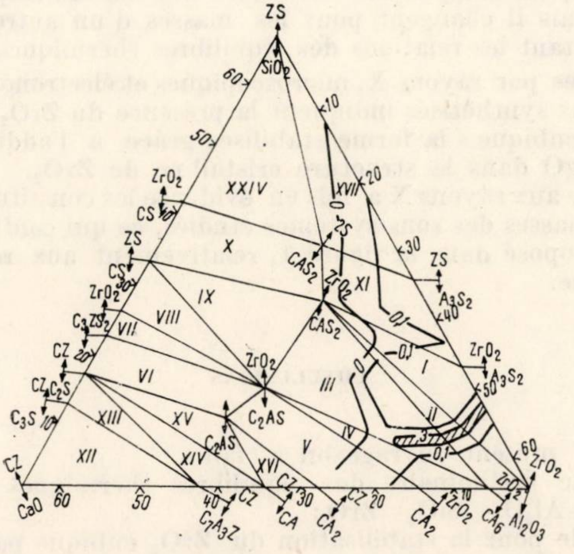

ZS
SiO2
60
50
10
20
30
40
50
60
ZrO2
XXIV
XVII
CS
X
ZS
CAS2
ZrO2
XI
A3S2
CS
IX
VIII
C3ZS2
VII
CAS2
CZ
0,1
VI
I
III
C2AS
CZ
C2S
C3S
XIII
XV
II
IV
3
XII
C2AS
XIV
V
XVI
0,1
CZ
CaO
60
50
40
CZ
30
CZ
20
10
C7A3Z
CA
CA2
CA2
ZrO2
CA6
Al2O3

Fig. 4.—Courbes de contraction égale (%) après la cuisson à 1650° dans le système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. Section plane à la cote 35 % ZrO_2.
I : $CAS_2-Al_2O_3-A_3S_2-ZrO_2$; II : $CAS_2-CA_6-Al_2O_3-ZrO_2$; III : $C_2AS-CAS_2-CA_6-ZrO_2$; IV : $CA_2-CA_6-C_2AS-ZrO_2$; V : $C_2AS-CA_2-CZ-ZrO_2$; VI : $C_2S-C_2AS-CZ-ZrO_2$; VII: $C_2S-C_2AS-C_3ZS_2-ZrO_2$; VIII : $CS-C_2AS-C_3ZS_2-ZrO_2$; IX : $CS-C_2AS-CAS_2-ZrO_2$; X : $CAS_2-CS-ZS-ZrO_2$; XI : $A_3S_2-CAS_2-ZS-ZrO_2$; XII: $CaO-C_3S-C_7A_3Z-CZ$; XIII: $C_3S-C_2S-C_7A_3Z-CZ$; XIV : $C_2S-CA-C_7A_3Z-CZ$; XV : $C_2S-CA-C_2AS-CZ$; XVI : $CA-CA_2-C_2AS-CZ$; XVII : $CAS_2-A_3S_2-SiO_2-ZS$; XXIV : $SiO_2-CS-CAS_2-ZS$.

d'autres zones de composition sont occupés par les masses aux propriétés de réfraction plus réduites, ayant une porosité de 0,1 %, et notamment :

— les superréfractaires zirconiques corindoniques situés dans les systèmes : I : $CAS_2-Al_2O_3-A_3S_2-ZrO_2$, II : $CAS_2-CA_6-Al_2O_3-ZrO_2$, III : $C_2AS-CAS_2-CA_6-ZrO_2$;

— les superréfractaires zirconiques mullitiques situés dans les sous-systèmes XI : $A_3S_2-CAS_2-ZS-ZrO_2$ et XVI : $A_3S_2-CAS_2-SiO_2-ZS$.

3.3. LE RÔLE DES EQUILIBRES THERMIQUES DE PHASE DU SYSTÈME $CaO-Al_3O_3-SiO_2-ZrO_2$ DANS LE PROCESSUS DE CUISSON DES SUPERRÉFRACTAIRES ZIRCONIQUES

Des diagrammes des fig. 2—4, il résulte que l'allure des courbes des isopropriétés présente une continuité à l'intérieur de chaque sous-système et des discontinuités ayant des inflexions marquantes au passage d'un sous-système à un autre, voisin. Ceci démontre que, dans un sous-système donné, les composants chimiques des masses respectives restent les mêmes, mais il changent pour les masses d'un autre sous-système, tout en respectant les relations des équilibres thermiques de phase.

Les études par rayons X, microscopiques et électronomicroscopiques des échantillons synthétisés indiquent la présence du ZrO_2 dans la forme polymorphe « cubique » la forme stabilisée grâce à l'addition isomorphe de CaO et MgO dans la structure cristalline de ZrO_2.

L'analyse aux rayons X a mis en évidence les constituants chimiques de phase des masses des sous-systèmes étudiés, ce qui confirme la justesse du modèle proposé dans la figure 1, relativement aux relations d'équilibre thermique.

CONCLUSIONS

Dans le présent ouvrage on a fait :

1. L'étude préliminaire des équilibres thermiques de phase du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO$;

2. L'étude pour la stabilisation du ZrO_2 cubique par addition isomorphe d'oxydes des métaux alcalino-terreux ;

3. L'étude détaillée des deux plans du tétraèdre de quatre composants, notamment :

   a) au niveau 70% ZrO_2

   b) au niveau 35% ZrO_2

en déterminant les propriétés à la cuisson à 1650° ; notamment : les composants chimiques, la porosité, la contraction.

4. On a établi les zones et les limites de composition que les superréfractaires zirconiques occupent dans le système de quatre composants.

5. On a établi les types de superréfractaires zirconiques, le domaine de composition des différents types et leur domaine d'utilisation.

6. On a établi l'étroite corrélation entre les équilibres thermiques de phase du système, la constitution chimique phasale des masses synthétisées et les propriétés à la cuisson de celles-ci.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 4, 527–534 (1971)

COORDINATION COMPOUNDS OF IRON(III) WITH TETRADENTATE SCHIFF BASES

CONST. GH. MACAROVICI and ENIKÖ B. MÁTHÉ

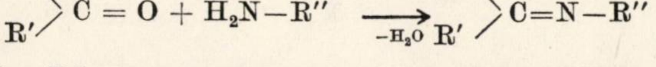
Babeş-Bolyai University, Department of Inorganic Chemistry, str. Arany János 11, Cluj, Romania

Received March 16, 1970

The syntheses and investigation of tetradentate Schiff base compounds of iron (III) are reported. As the magnetic measurements indicate, the Fe(sal-*o*-phen) Cl and Fe(sal-*o*-phen)Cl.2Py are monomeric compounds with magnetic moments 5.9 and 6.0 B.M. The Fe(sal-1,3 prop)OH at room temperature has a much lower magnetic moment (3.78 B.M.) which indicates spin-spin interactions between the iron(III) ions. Presumably the compound has a polymer structure in which the iron ions are bound by OH and ligand bridges. The IR and visible reflexion spectra of the compounds are reported and discussed.

The study of the metal complexes of Schiff bases has a theoretical and practical significance. From a theoretical standpoint the investigation of these compounds increased our knowledge on the nature of metal-ligand bonds, on the stereochemistry of coordination compounds. Many of these compounds have practical interest because of their special properties (thermal stability, semiconductivity, fungistatic effects, etc.)

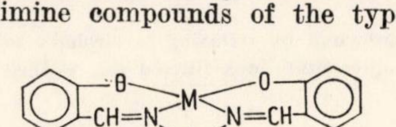
The characteristic azomethine group of Schiff bases $-RC=N-$ is formed by condensation of primary amines with an active carbonyl compound :



$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\Big\rangle C=O+H_2N-R'' \xrightarrow[-H_2O]{} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\Big\rangle C=N-R''$$

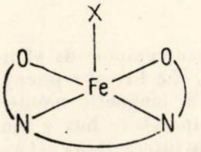
If the R, R′ or R″ groups contain some nucleophilic substituents (usually —OH), the Schiff bases act as a bi- or polidentate ligands, which form chelate compounds with cations. The steric arrangement of the compounds is determined by the nature of R, R′, R″ groups, and by the position of nucleophilic functional groups on it.

In this paper we deal with the synthesis and investigation of the tetradentate salicylaldimine compounds of the type

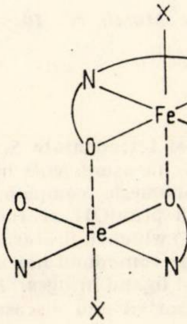


I

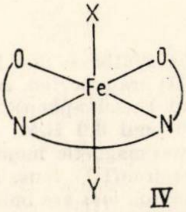
where A represents the groups $-(CH_2)_2-$; $-(CH_2)_3-$; $-C_6H_4-$. The structure and stereochemistry of these compounds depend on the nature of A, electronic configuration of metal ion M, and on the condition of synthesis. Some compounds of this type are reported in the literature.[1,2] Compounds with different structures have been obtained treating the anhydrous $FeCl_3$ with Schiff bases in different solvents. In anhydrous non-coordinating solvents (chloroform, acetone, nitromethane) a monomer compound (II.) with penta-coordinated Fe (III) and an other dimeric hexacoordinated ferric complex (III) are forming.



II

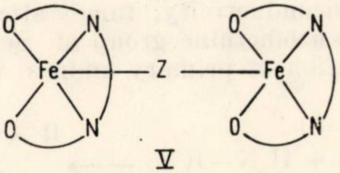


III



IV

In anhydrous, coordinating solvents (e.g. pyridine) hexacoordinated compounds have been formed in which the 6th ligand is the solvent molecule Y (type IV). From aqueous solutions we prepared dimeric compound of the type V.



V

EXPERIMENTAL

In this paper we have investigated the following compounds of Fe(III): Fe(sal-*o*-phen)Cl, Fe(sal-*o*-phen)Cl.2Py, Fe(sal-1,3 prop)(OH) where (sal-*o*-phen) represents N,N′-bis-salicylidene-*o*-phenylenediamine and (sal-1,3-prop) N,N′-bis-salicylidene-propan-1,3-diamine.

The ligands were prepared by refluxing in alcoholic solution of a mixture of amine and salicylaldehyde. The precipitate was filtered off, washed with hot ethanol and ether and dried.

---

[1] R. H. Holm and G. W. Everett, *Progr. Inorg. Chem.*, **7**, 83 (1966).

[2] M. Harikaran and F. L. Urbach, *Inorg. Chem.*, **8**, 556 (1969).

1. Fe(sal-*o*-phen)Cl. The compound is prepared by the reaction of the anhydrous $FeCl_3$ (0,01 M) with sal-*o*-phen in a solution of anhydrous acetone. The mixture was refluxed, the precipitate that had been formed, was filtered off, washed with acetone and dried at 250°. Analytical data : $FeC_{20}H_{14}N_2O_2Cl$ (M.W. 405), *Calcd.* : Fe, 13.76%, N, 6.9%; Cl, 8.7%; *Found* : Fe, 13.6 %; N, 7.1%; Cl, 8.8%. We obtained the same compound by heating Fe(sal--*o*-phen)Cl 2 Py for approximately 6 h at 150°. The analytical data for the product are : Fe, 13.65%; N, 7.0%; Cl, 8.7%. The compound is insoluble in water, in organic solvents (acetone, benzol, nitrobenzol, chloroform) dissolves with brown colour. The alcoholic solution is green.

2. Fe(sal-*o*-phen)Cl 2Py. The compound was prepared by mixing a solution of anhydrous $FeCl_3$ (0.01 M) with the solution of sal-*o*-phen. Both substances were dissolved in pyridine. The mixture was refluxed for 30 min, and after cooling the black crystalline precipitate was filtered off and dried at room temperature. Analytical data : $FeC_{30}H_{24}N_4O_2Cl$ (M.W. 563). *Calcd.* : Fe, 9.90%; N, 9,94%; Cl, 6.29%; *Found* : Fe, 10.0% N, 9.90% ; Cl 6.3%.

3. Fe(sal-1,3-prop)(OH). The compound was prepared from a mixture of methanolic solution of $FeCl_3$ and ligand to which a solution of KOH in methanol was added under stirring. The red crystalline compound was filtered off and washed with water, alcohol, ether and dried at 130°. The solubility of the product in water and organic solvents is very low.

The visible and ultraviolet solution spectra were recorded with a Beckmann spectrophotometer, the reflexion spectra with a VSU-Zeiss spectrophotometer. Infrared spectra of the complexes were measured in pressed KBr disks with an I.R.-10 Zeiss spectrophotometer. Magnetic susceptibilities were measured between 100—300°K with a Gouy balance. The thermogravimetric and thermodifferential curves were recorded with the Paulik-Paulik derivatograph.

RESULTS

Of the tetradentate Schiff base compounds the Fe(salen)Cl[3-5] (salen = N,-N′-bis salicylidene-ethylene-1,2,-diamine) has been exhaustively investigated. This compound was obtained in monomeric and dimeric form. The magnetic moment of the monomer has a value of 5.9 B.M., being independent of temperature. The dimer form of the compound has a lower value for the magnetic moment, 5.36 B.M., which decreases with decreasing temperature. Using the magnetic data we can differentiate the dimer and monomer structure.

The compound Fe(sal-*o*-phen) Cl was investigated by Lewis et al., obtaining for the magnetic moment a value which lies between the values characteristic of the dimer and monomer form.[6] We have reinvestigated this compound prepared by the described methods. The magnetic moment of this compound has a value of 5.9 B.M., being independent of temperature. The compound has a monomer structure in solid state.

---

[3] M. Gerloch and F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, **A 1967**, 1598.

[4] J. Lewis and M. Gerloch, *Z. anorg. Chem.*, **306**, 35 (1960).

[5] M. Gerloch and F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, **A 1967**, 1900.

[6] M. Gerloch, J. Lewis and F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, **A 1968**, 112.

The second, not yet investigated compound Fe(sal-*o*-phen)Cl 2 Py has an effective magnetic moment between 5,98 and 6.10 B.M. (table 1). In this compound one of the pyridine molecules is coordinated to Fe(III), as shown by the thermoanalytical curves (figure 1). The compound has a mononuclear structure.

Table 1

Powder susceptibilities of [Fe(sal-1,3-prop)OH], Fe(sal-*o*-phen)Cl and Fe(sal-*o*-phen) Cl.2Py

[Fe(sal-1,3-prop)OH]

T°K	292	246	230	216	207	197	183	156	149	128
χ	6.09	6.51	6.64	6.91	7.03	7.17	7.31	7.46	7.52	7.94
μ	3.78	3.58	3.51	3.46	3.42	3.37	3.28	3.31	3.00	2.86

Fe(sal-o-phen)Cl.2Py

T°K	293	265	254	246	238	223	206	195	187	161	140	118	110
χ	15.42	16.46	17.40	18.36	18.61	20.15	21.94	23.57	24.51	29.19	32.15	38.21	40.79
μ	6.03	5.98	6.01	6.02	6.02	6.01	6.03	6.08	6.07	6.10	6.02	6.1	6.10

Fe(sal-o-phen)Cl

T°K	293	187	150
χ	14.81	23.19	28.84
μ	5.91	5.91	5.90

The N,N′-bis-salicylidene-propane-1,3-diamine ligand has a different behaviour as compared to the N,N′-bis-salicylidene-ethyelene-1,2-diamine, N,N′-bis-salicylidene-propane-1,2-diamine and N,N′-bis-salicylidene-*o*-phenylene-diamine.

In anhydrous solvents we cannot obtain the corresponding Fe(sal-1,3-prop)Cl compound, and neither from a basic solution the oxo-bridged [Fe(sal-1,3-prop)$_2$O complex.

The N,N′-bis-salicylidene-propane-1,3-diamine probably cannot be coordinated to a single iron ion as a planar tetradentate ligand because of the long distance between the two nitrogen atoms. The N_1FeN_2 angle and the distorsion from the square piramidal structure of Fe(sal-1,3-prop)X might be greater as compared to the angle in the compounds of salen, sal-1,2-prop, sal-*o*-phen, i.e. the formation of pentacoordinated Fe(III) compound with sal-1,3-prop is sterically hindered.

With KOH in alcoholic solution precipitates as a dark red complex [Fe(sal-1,3-prop)OH]. The magnetic susceptibilities for this compound are given in table 1. The magnetic moments are much higher than the values observed for the oxo-bridged (type V) compounds:

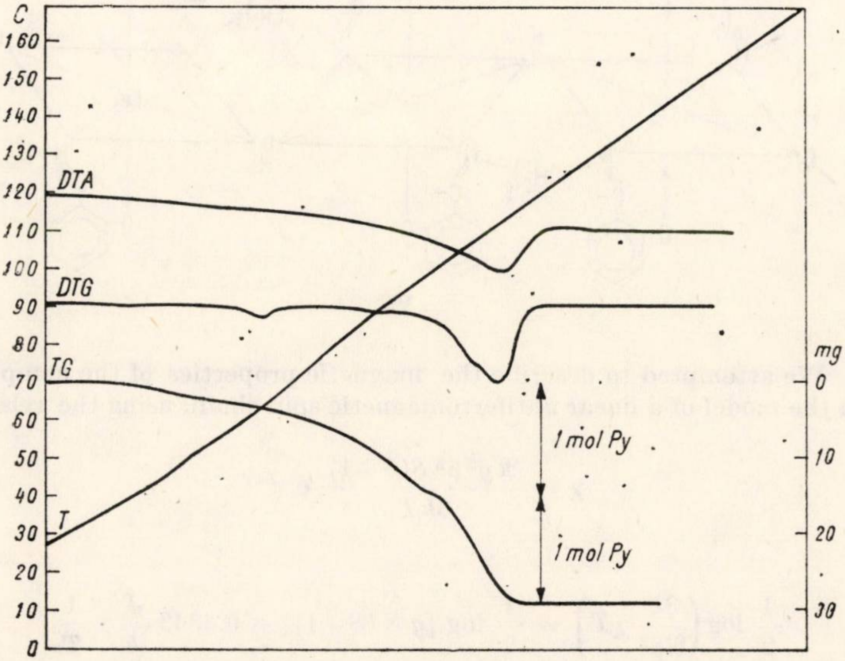


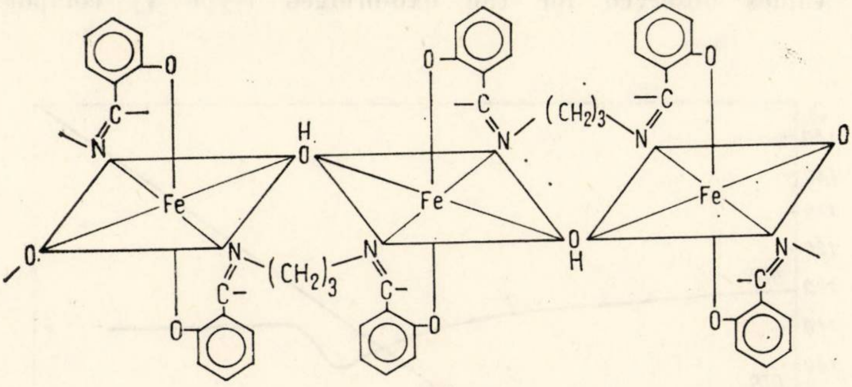
Fig. 1. — Thermoanalytical curves of Fe(sal-*o*-phen)Cl.2Py.

Fe(salen)$_2$O, Fe(sal-*o*-phen)$_2$O, Fe(sal-1,2-prop)$_2$O. The magnetic moment of these compounds is of 1.9 B.M. function of temperature. The low value of the magnetic moment indicates a strong spin-spin coupling between the iron (III) ions, characterizing the Fe—O—Fe structure.[7]

The magnetic moment $\mu = 3.78$ B.M. (at room temperature) for the Fe(sal-1,3 prop) OH is much higher than the former value, which indicates a weaker spin-spin coupling between the Fe(III) ions. This shows that this compound does not contain any linear Fe—O—Fe group. We presume that the compound has a polynuclear structure, a linear chain in which the ferric ions are bound by OH and ligand bridges: $[Fe(sal\text{-}1,3\ prop)OH]_n$ (structure VI).

---

[7] J. Lewis, F. E. Mabbs and A. Richards, *J. Chem. Soc.*, **A 1967**, 1014.



VI

We attempted to describe the magnetic properties of the compound with the model of a linear antiferromagnetic spin chain, using the relation[8]

$$\chi = \frac{\mathfrak{N} g^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT}\, e^{-J/kT}$$

or

$$\frac{1}{2} \log \left(\frac{3k}{\mathfrak{N}\beta^2} \chi T \right) = \frac{1}{2} \log \left[g\, S\, (S+1) \right] - 0.4343 \frac{J}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

Representing $\frac{1}{2} \log \left(\frac{3k}{\mathfrak{N}\beta^3} \chi T \right)$ as function of $1/T$ we obtain for the spin moment $gS(S+1)$ a lower value as compared to the theoretical ones (5.92 B.M.). This indicates a much more complex magnetic structure for the compound.

We can obtain some information on the structure of compounds from IR data (figure 2). The M–N metal ion-coordinated nitrogen vibration is situated in the range 430–580 cm^{-1}. The metal ion-oxygen stretching vibrations are between 500–640 cm^{-1}.[9] Many authors reported an intense band situated between 800–1000 cm^{-1} characteristic of the M–O–M structure.[10] In the spectrum of the compounds with nonlinear M–O–M group it appears a band between 400 and 600 cm^{-1}.[11] The IR

[8] Motomichi Inoue, S. Emori, M. Kishita and M. Kubo, *Inorg. Chem.*, **8**, 1385 (1969).

[9] K. Ueno, A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **59**, 998 (1955); **60**, 1270 (1956).

[10] F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, **4**, 868 (1965).

[11] D. J. Hewkin and W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.* **A 1966** 473.

spectra of the investigated compounds contain additional bands with regard to the ligand spectrum at approximately 490, 615, 820 cm^{-1}. In the Fe(sal-1,3 prop)OH spectrum two new bands appear at 425 and 455 cm^{-1}, which may characterize the nonlinear Fe—OH—Fe group.

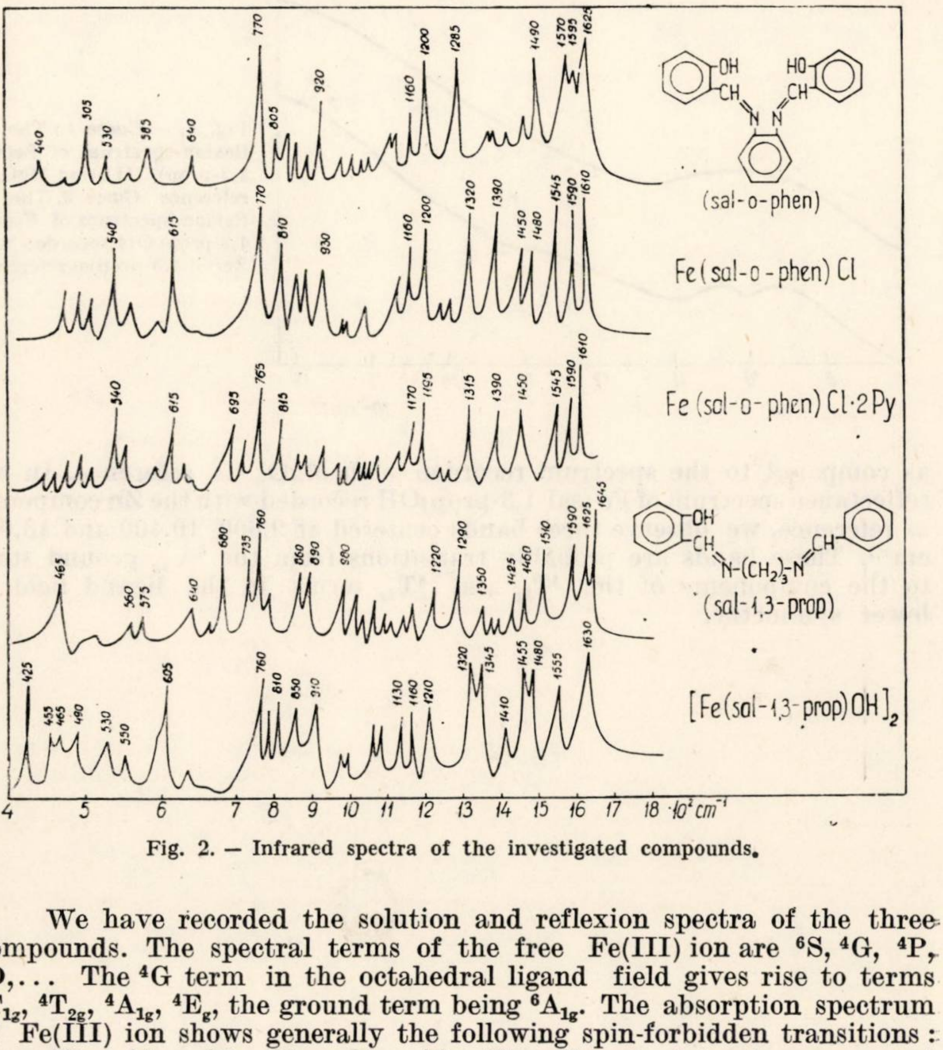


Fig. 2. — Infrared spectra of the investigated compounds.

We have recorded the solution and reflexion spectra of the three compounds. The spectral terms of the free Fe(III) ion are ^6S, ^4G, ^4P, ^4D,... The ^4G term in the octahedral ligand field gives rise to terms $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$, $^4A_{1g}$, ^4E_g, the ground term being $^6A_{1g}$. The absorption spectrum of Fe(III) ion shows generally the following spin-forbidden transitions: $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, $^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, ^4E_g. The other d—d bands are covered by the intense charge transfer bands. In the reflexion spectra of the Fe(sal-*o*-phen)Cl and [Fe(sal,-1,3-prop)OH]$_2$ a large band appears centered at 10,000 cm^{-1}, which corresponds to transition $^6A_{1g}\,{}^4T_{1g}$ (figure 3). The intensity of this band is very low, and we can observe it only in the reflexion spectrum using MgO as reference substance. This band cannot be noticed in solution because the solubility of the compounds in organic solvents is very low. We have recorded the reflexion spectrum of the compounds using the corresponding Zn complexes as reference substances. In the Fe(sal-*o*-phen) Cl spectrum we do not observe any change

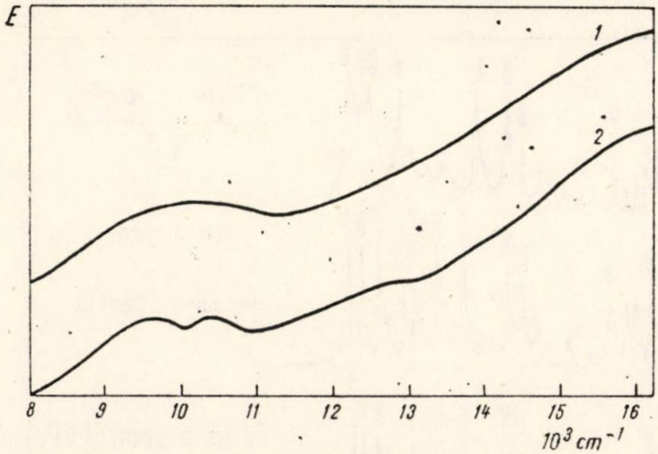


Fig. 3. — *Curve 1*: The reflexion spectrum of Fe(sal-1,3-prop) OH using MgO as reference. *Curve 2.* The reflexion spectrum of Fe(sal-1,3-prop) OH recorded with Zn(sal-1,3-prop)as reference.

as compared to the spectrum recorded with MgO as reference. In the reflectance spectrum of Fe (sal-1,3-prop)OH recorded with the Zn compound as reference, we observe three bands centered at 9,600 10,400 and 13,000 cm^{-1}. These bands are probably transitions from the $^6A_{1g}$ ground state to the components of the $^4T_{1g}$ and $^4T_{2g}$ terms in the ligand field of lower symmetry.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 535–543 (1971)

CONSIDERATIONS CONCERNING THE EQUILIBRIUM OF THE $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$ SYSTEM. I

EQUILIBRIUM DIAGRAMS

L. FILIPESCU and E. PINCOVSCHI

Polytechnic Institute Bucharest, Chair of Inorganic Technology,
Calea Griviţei 132, Bucharest, Romania

Received May 14, 1970

In the present paper the equilibrium of the system $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$ is studied in order to establish the conditions of potassium bicarbonate precipitation. By comparing the crystallization fields of the four salts from the system considered, it appears that when triethylamine is used as carbon dioxide carrier, potassium chloride can be converted into bicarbonate in high yield.

It is well-known that, owing to its high solubility in the reaction medium, potassium bicarbonate cannot be obtained by the process used for producing sodium bicarbonate *. Replacement of ammonia by amines makes the precipitation of potassium bicarbonate practicable in high yield.[1-3]

The use of amines instead of ammonia for obtaining alkaline bicarbonates has been suggested a long time ago.[4] Methodical studies have been made of the system sodium chloride-amine-carbon dioxide-water, using monoethanolamine, diethanolamine and isobutylamine.[5-7]

It has been shown experimentally that from the amines used to obtain potassium bicarbonate, triethylamine presents a remarkable efficiency. Nevertheless, the equilibrium diagrams of the system containing this amine have not been determined so far, probably because of the instability of triethylammonium bicarbonate.

---

* Solvay's ammonia-soda process

[1] Soc. d'Etud. pour l'Ind. et l'Agric., Fr. Pat. 1 073 302, Apr. 5, 1950.

[2] P. Schmid (to Kali-Chem. A.G.), Brit. Pat. 1 062 184, March 15, 1967.

[3] F. Wolstein (to Kali-Chem. A.G.), Ger. Pat. 1 113 686, Jan. 2, 1960.

[4] G. Veronica and M. Maggiore (to Montecatini Soc. Gen. per l'Ind. Min. e Chim.), Ital. Pat. 606 536, Apr. 10, 1959.

[5] T. Wasag, T. Wasag and E. Pischinger, *Chem. Stosow.*, **3**, 359 (1963).

[6] E. A. Rashkovskaia, T. V. Mozharova and L. T. Usenko, *Ukrain. khim. Zhur.*, **28**, 162 (1962).

[7] E. A. Rashkovskaia and T. V. Mozharova, *Ukrain. khim. Zhur.*, **29**, 1027 (1963).

The present paper is concerned with the study of the equilibrium in the quaternary system potassium chloride—triethylamine—carbon dioxide-water, carried out in order to establish the conditions of a high yield conversion of the chloride into potassium bicarbonate. The system may be represented by the following double decomposition reaction:

$$KCl + (C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3 \rightleftarrows KHCO_3 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl \qquad (1)$$

Le Châtelier's [8] and Jänecke's [9] methods have been adopted for drawing the graph of the equilibrium curves. A preliminary study has been made of the following systems:

A) $KCl-KHCO_3-H_2O$
B) $KCl-(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-H_2O$
C) $(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-H_2O$
D) $KHCO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3-H_2O$
E) $KCl-KHCO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-H_2O$
F) $KHCO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-H_2O$

The determinations have been carried out at 10, 15 and 20°.

EXPERIMENTAL

Analytical grade potassium chloride has been used for the determinations. The triethylammonium- chloride and the bicarbonate have been synthetized in the laboratory. The triethylammonium- chloride has been obtained by passing a stream of dry hydrochloric acid through a triethylamine solution in absolute methyl alcohol, and drying of the separated precipitate at 60°. Triethylammonium bicarbonate has been obtained by bubbling carbon dioxide in aqueous triethylamine solutions under a layer of free amine. It must be specified that triethylammonium bicarbonate is stable only in solution and in the presence of carbon dioxide, at temperatures below 20.7°. Above this temperature (at atmospheric pressure) a bicarbonate precipitate is no longer formed.

Aqueous solutions of triethylammonium bicarbonate also contain free amine, regardless of the carbonation time, and an equilibrium is established between triethylammonium bicarbonate and free amine.

The solubility isotherms of the above mentioned systems have been determined working in thermostatically insulated vessels (accuracy of $\pm 0.05°$). Stirring has been carried out in a stream of carbon dioxide for four hours, since this gas does not alter the solubility in the system [10].

Stirring of the solutions with carbon dioxide has been adopted because this is a stabilizing medium for triethylammonium bicarbonate. Moreover, the presence of carbon dioxide prevents potassium bicarbonate from passing into potassium carbonate (at atmospheric pressure and temperatures below 32°).

---

[8] H. Le Châtelier, *Compte rend.*, **172**, 345 (1921).

[9] E. Jänacke, *Angew. Chem.*, **20**, 1559 (1907).

[10] R. Paris and P. Mondain-Monval, *Bull. Soc. chim. France, ser.* V, **5**, 1142 (1938).

The components of the system have been analysed as follows: chlorine by Mohr's method[11]; bicarbonate by the acidimetric method, using a mixture of five parts bromcresol green and one part methyl red as indicator [12]; amine by Kjeldahl's method[13]; and potassium by means of a flamephotometer.[14]

EXPERIMENTAL RESULTS

Tables 1, 2, 3 and 4 provide data concerning the equilibrium of the ternary systems: $KCl-KHCO_3-H_2O$; $KCl-(C_2H_5)_3NH\cdot Cl-H_2O$;

Table 1

Solubility in the $KCl - KHCO_3 - H_2O$ system at 10,15 and 20°

t (°C)	Grams per 100 gr of water		% mol		g H_2O/1 mol salt	d (g/cm³)	Solid phase in equilibrium with solution
	KCl	$KHCO_3$	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$	KCl			
10	30.92	0	100	0	241.14	1.168	KCl
10	0	27.46	0	100	364.54	1.150	$KHCO_3$
10	27.40	12.54	74.58	25.42	202.96	1.200	$KCl+KHCO_3$
15	32.55	0	100	0	229.06	1.172	KCl
15	0	30.68	0	100	326.27	1.162	$KHCO_3$
15	28.65	13.87	73.50	26.50	191.22	1.207	$KCl+KHCO_3$
20	34.22	0	100	0	217.88	1.175	KCl
20	0	33.74	0	100	296.68	1.177	$KHCO_3$
20	29.65	15.20	72.27	27.63	181.98	1.217	$KCl+KHCO_3$

Table 2

Solubility in the $KCl - (C_2H_5)_3NH\cdot Cl - H_2O$ system at 10, 15 and 20°

t (°C)	Grams per 100 gr of water		% mol		gH_2O/1 mol salt	d (g/cm³)	Solid phase in equilibrium with solution
	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$	KCl	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$	KCl			
10	135.29	0	100	0	101.63	1.020	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$
	0	30.92	0	100	241.14	1.168	KCl
	123.20	2.55	96.42	3.58	107.46	1.021	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl+$ $+KCl$
15	139.92	0	100	0	98.27	1.018	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$
	0	32.55	0	100	229.06	1.172	KCl
	127.27	2.87	96.11	3.89	103.70	1.020	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl+$ $+KCl$
20	144.34	0	100	0	95.28	1.015	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$
	0	34.22	0	100	217.88	1.175	KCl
	130.74	3.22	95.72	4.28	100.60	1.022	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl+$ $+KCl$

---

[11] C. LITEANU, "Chimie analitică cantitativă. Volumetria", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucharest, 1969, p. 485.

[12] R. R. DAVISON, W. H. SMITH JR. and D. W. HOOD, *J. Chem. and Eng. Data*, **11**, 304 (1966).

[13] C. R. N. STROUTS, "Chemical Analysis", vol. 3, Clarendon Press, Oxford, 1962, p. 69.

[14] E. D. PRUDNICOV, *Zhur. analit. Khim.*, **20**, 1248 (1965).

Table 3

Solubility in the $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-(C_2H_5)_3 NH \cdot HCO-H_2O_3$ system at 10,15 **and** 20°

t (°C)	Grams per 100 gr of water		% mal		g H_2O/1 mol salt	d (g/cm³)	Solid phase in equilibrium with solution
	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$			
10	135.29	0	100	0	101.63	1.020	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
	0	189.48	0	100	86.02	1.081	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO$
	46.26	153.12	25.50	74.50	79.26	1.067	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl+$ $+(C_2H_5)_3NH \cdot HCO$
15	139.92	0	100	0	98.27	1.018	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
	0	222.37	0	100	73.30	1.080	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO$
	38.52	195.31	18.95	81.05	67.64	1.068	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl +$ $+(C_2H_5)_3NH.HCO$
20	144.34	0	100	0	95.28	1.015	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
	0	249.44	0	100	65.35	1.081	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO$
	34.52	246.65	14.23	85.77	56.68	1.067	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl +$ $+(C_2H_5)_3NH \cdot HCO$

Table 4

Solubility in the $KHCO_3-(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3-H_2O$ system at 10,15 **and** 20°

t (°C)	Grams per 100 gr of water		% mol		gH_2O/ 1 mol salt	d (g/cm³)	Solid phase in equilibrium with solution
	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$	$KHCO_3$	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$	$KHCO_3$			
10	189.48	0	100	0	86.02	1.081	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$
	0	27.46	0	100	364.54	1.150	$KHCO_3$
	182.91	3.87	96.16	3.31	86.16	1.085	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3+$ $+ KHCO_3$
15	222.37	0	100	0	73.30	1.080	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$
	0	30.68	0	100	326.27	1.162	$KHCO_3$
	214.81	4.37	96.81	3.19	73.40	1.084	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3 +$ $+ KHCO_3$
20	249.44	0	100	0	65.35	1.081	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3$
	0	33.74	0	100	296.68	1.177	$KHCO_3$
	247.65	4.93	96.88	3.12	63.70	1.083	$(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3 +$ $+ KHCO_3$

$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3-H_2O$; and $KHCO_3-(C_2H_5)_3 NH \cdot HCO_3-H_2O$. It has been found that in all cases the solubility of the salts from the systems investigated increases with rising temperature, and the composition of the eutonics e_1-e_4 is also correspondingly modified.

Both the solubility of the triethylammonium chloride and of the triethylammonium bicarbonate are much higher than the solubility of the corresponding potassium salts. Owing to this solubility difference, the solutions of the systems with such salts have a low potassium ions content (Figs. 2 and 4).

The relative increase in the solubility of triethylammonium bicarbonate depending on temperature is much greater than that of the other

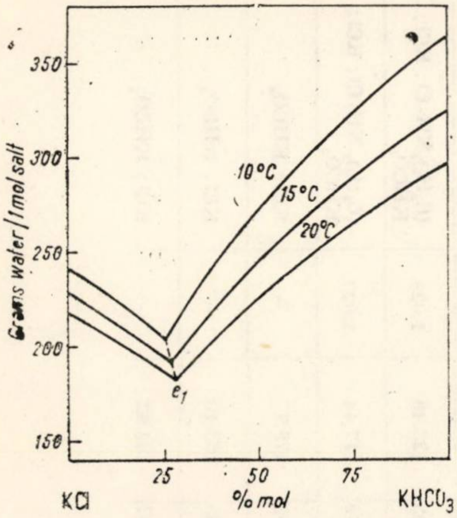


Fig. 1. — Isotherms of the $KCl-KHCO_3-H_2O$ system at 10,15 and 20°.

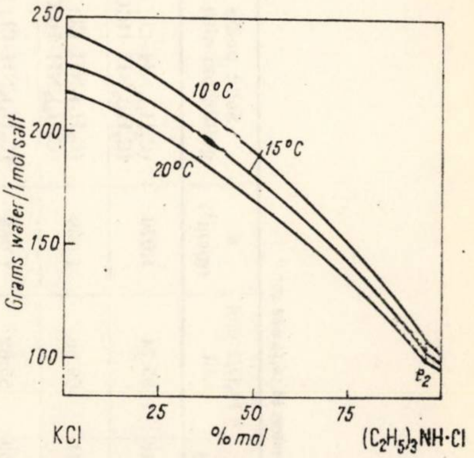


Fig. 2. — Isotherms of the $KCl-(C_2H_5)_3NH\cdot Cl-H_2O$ system at 10,15 and 20°.

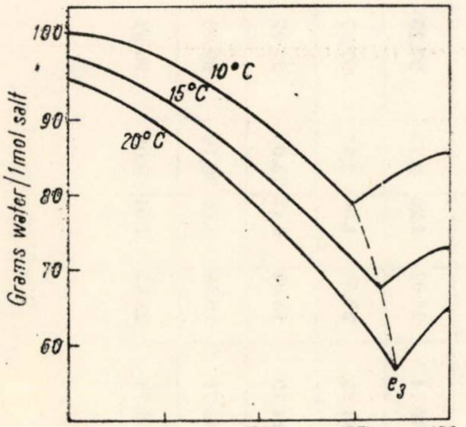


Fig. 3. — Isotherms of the $(C_2H_5)_3NH\cdot Cl-(C_2H_5)_3NH\cdot HCO_3-H_2O$ system at 10,15 and 20°.

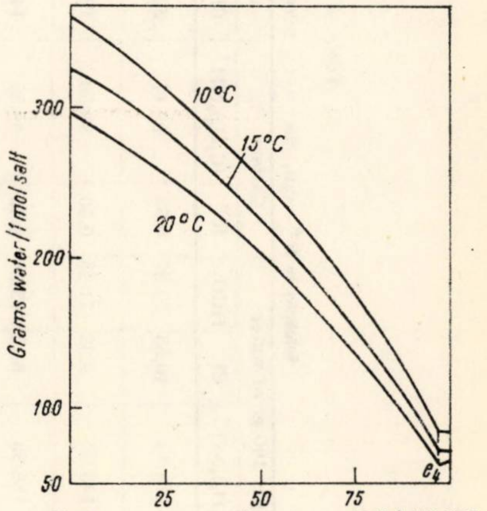


Fig. 4. — Isotherms of the $KHCO_3-(C_2H_5)_3NH\cdot HCO_3-H_2O$ system at 10, 15 and 20°.

salts. For this reason, in the systems chloride—bicarbonate — water the solutions become enriched in HCO_3^- ions (Figs. 1 and 3).

Table 5

Solubility in $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - Cl^- - HCO_3^- - H_2O$ system at 10.15 and 20°

	t	Grams per 100 gr of water				Cations %		Anions %		g H_2O/1 mol salt	d	Solid phase in equilibrium with solution
	(°C)	K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$	Cl^-	HCO_3^-	K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$	Cl^-	HCO_3^-		(g/cm³)	
E_1	10	0.24	118.33	10.53	52.97	0.53	99.47	25.52	74.48	85.74	1.070	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$; $KHCO_3$; $(C_2H_5)_3NH\cdot HCO_3$
	15	0.27	145.99	9.93	71.43	0.50	99.50	19.59	80.41	69.86	1.069	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$; $KHCO_3$; $(C_2H_5)_3NH\cdot HCO_3$
	20	0.32	182.53	9.12	93.98	0.46	99.54	14.31	85.69	55.62	1.069	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$; $KHCO_3$; $(C_2H_5)_3NH\cdot HCO_3$
E_2	10	0.92	75.76	24.85	3.95	3.07	96.53	91.55	8.45	130.59	1.032	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$; KCl ; $KHCO_3$
	15	0.87	80.74	26.02	4.26	2.75	97.25	91.37	8.63	123.48	1.029	$(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$; KCl ; $KHCO_3$
	20	0.84	84.65	27.53	4.56	2.53	97.47	91.21	8.79	117.44	1.027	$(C_2H_5)_3 NH\cdot Cl$; KCl ; $KHCO_3$
1	20	16.35	14.19	15.98	6.42	75.03	24.97	80.95	19.05	179.37	—	KCl ; $KHCO_3$
2	20	7.22	43.71	19.59	3.69	30.10	69.90	90.15	9.85	163.10	—	KCl ; $KHCO_3$
3	20	2.63	68.73	23.95	4.01	9.08	90.92	91.13	8.87	134.92	—	KCl ; $KHCO_3$

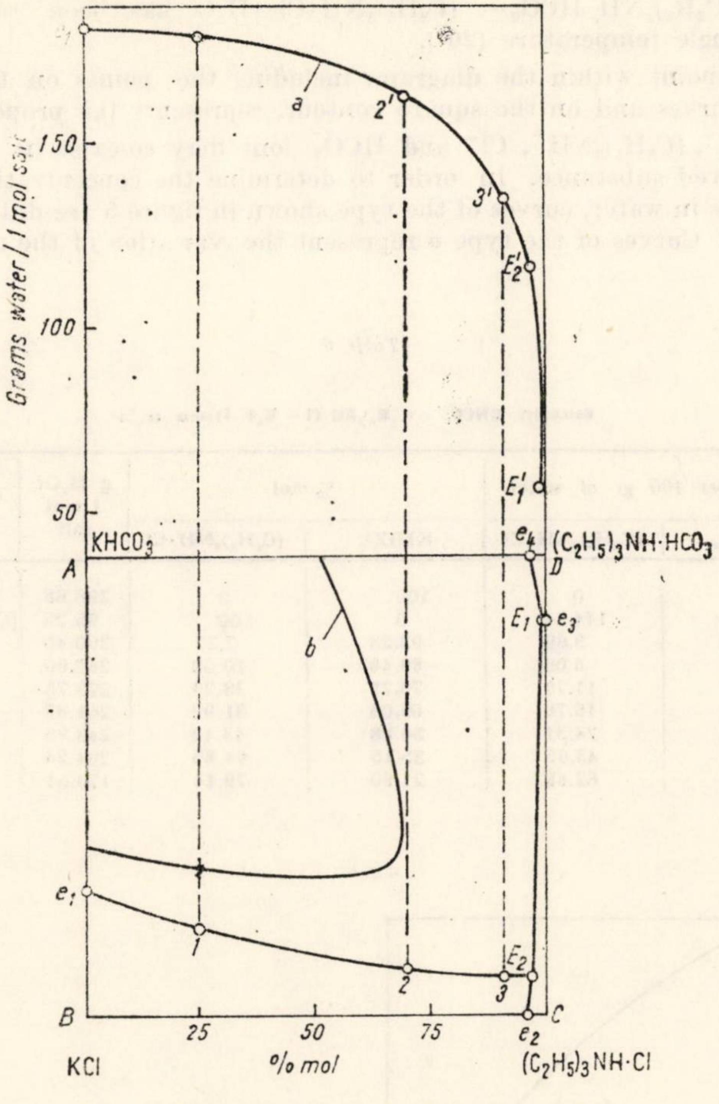


Fig. 5.—Isotherm of the $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - Cl^- - HCO_3^- - H_2O$ system at 20°.

Further, the quaternary eutonics E_1 and E_2 have been represented on the basis of the experimental results in table 5. Since it has been found that the position of these eutonics varies very little with temperature over the range studied, the equilibrium diagram of the system $KCl - (C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3 - (C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$ has been represented for a single temperature (20°).

A point within the diagram, including the points on the equilibrium curves and on the square contour, represents the proportions in which K^+, $(C_2H_5)_3NH^+$, Cl^- and HCO_3^- ions may co-exist in one mole of dissolved substance. In order to determine the concentration of various ions in water, curves of the type shown in figure 5 are drawn (curve *a* and *b*). Curves of the type *a* represent the variation of the amount of

Table 6

Solubility $KHCO_3 - (C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$ system at 20°

Grams per 100 gr of water		% mol		g H_2O/ 1 mol salt	Soild phase in equilibrium with solution
$KHCO_3$	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$	$KHCO_3$	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$		
33.74	0	100	0	296.68	$KHCO_3$
0	144.34	0	100	95.28	$(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
31.79	3.69	92.23	7.77	290.40	$KHCO_3$
31.11	5.03	89.48	10.52	287.90	$KHCO_3$
28.03	11.70	76.71	23.29	273.75	$KHCO_3$
26.02	16.76	69.08	31.92	261.87	$KHCO_3$
23.34	24.31	56.88	43.12	243.90	$KHCO_3$
17.22	43.65	35.15	64.85	204.24	$KHCO_3$
12.63	62.68	21.90	79.10	173.51	$KHCO_3$

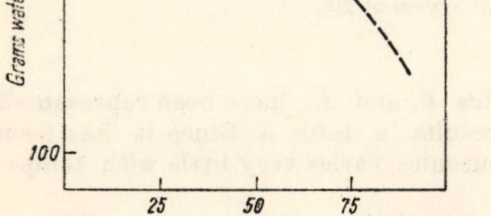


Fig. 6. — Isotherm of the $KHCO_3 - (C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$ system at 20°.

water containing one mole of dissolved salts in the various points of the system (for example, in the points on the curve e_1E_2), and curves of the type *b* represent the isohydrics of the system (the locus of the points in which one mole of salts is dissolved in the same amount of the water). Curve *a* has been plotted by using the experimental data that have served to set up the equilibrium curve e_1E_2 (see table 5). The isohydric *b* has been drawn by means of the diagrams in figures 1, 4 and 6.

The equilibrium curves e_1E_2, e_2E_2, e_3E_1, e_4E_1 and E_1E_2 delimit the crystallization fields of the four salts from the system considered. It is found that over 80% of the whole area belongs to the crystallization field of potassium bicarbonate ($A-e_1-E_2-E_1-e_4$). Consequently by using triethylamine as a carbon dioxide carrier the chloride may be converted into potassium bicarbonate in high yield.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 4, 545–557 (1971)

POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF PYRIDINEMONOCARBOXYLIC ACIDS *

L. CAMPANELLA and G. De ANGELIS

Institute of Analytical Chemistry
University of Rome, ROME,
Italy
P.O.B. 00185

Received September 29, 1970

The behaviour of picolinic, nicotinic and isonicotinic acid has been studied by polarographic and oscillopolarographic methods and figures summarizing the results have been given.

Studies performed at our Institute on the chemistry of the pyridinemonocarboxylic acids have dealt with the polarographic behaviour of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids. Among the species under which these acids can exist in aqueous solution, the protonated cationic one determines the electrochemical behaviour of the above said acids both by a process of direct reduction and by a kinetic process of equilibrium with the other species, the latter process taking a particularly marked importance for the observed phenomena and the electrode processes in the case of nicotinic and isonicotinic acids. The reduction processes, all involving one proton, yield always gaseous hydrogen as reaction product without any consumption of the organic acids. In the examined concentration range polarographic and oscillopolarographic methods can be applied to the quantitative determination of the three acids, in accordance with Ilkovich and Randles and Sevcik equations. Contrary to the other two acids, for picolinic acid, the reversibility conditions based on the reversibility criteria applied to the polarographic and oscillopolarographic curves, are satisfied. In the case of picolinic and nicotinic acids, polarographic waves and oscillopolarographic peaks are not only diffusion-controlled, but also affected by adsorption phenomena. As according to steric and space charge distribution considerations, isonicotinic acid should be adsorbed to a greater extent than the picolinic and nicotinic acid, a chemi-adsorption process on the mercury electrode surface must be postulated.

The polarographic and oscillopolarographic behaviour of heterocyclic compounds containing an N atom in their molecule is quite compli-

---

*) The work was carried out with the aid of the Italian National Research Council.

cated because in addition to normal waves and peaks, these compounds can yield also catalytic ones, generally ascribed to the hydrogen discharge. The shape and the height of these waves and peaks are largely varying according to the experimental conditions, particularly those referring to pH, ionic strength, concentration, scanning rate of potential, presence and nature of the buffer system. A research is being performed in our laboratory on the chemical and electrochemical behaviour of pyridinemonocarboxylic acids, aiming at getting useful information about the equilibria in solution among the species of the acids and about the electrochemical activity of some of these species in comparison with others.

We refer here particularly to the results concerning pyridinemonocarboxylic acids, that are picolinic (or α), nicotinic (or β) and isonicotinic (or γ). The results described in literature do not agree and appear randomly distributed for different values of pH and ionic strength, somehow incomplete as to the width of the pH ranges and ionic strength, the correct consideration of all the species of acids and the necessary pointing out of the different waves and peaks. [1-19]

The study was performed by us at $\mu = 1$ M ($NaClO_4$), $T = 25.0 \pm \pm 0.5°$, $C = 10^{-3}$ M, in the presence of a buffer (citric or Britton-Robinson). The field of the very high acidities was also investigated, in this case fixing the ionic strength at 2 M ($HClO_4 + NaClO_4$). Before analysing our results it seems quite useful to examine the equilibria existing in aqueous solution among all the species of acids (fig. 1).

From the analysis of our experimental data some general considerations can be drawn :

1) The polarographic behaviour of the studied acids is characterized by the high electrochemical activity of their protonated cationic species, which are reduced at the dropping mercury electrode either directly or through a kinetic process of equilibrium with the other species that are transformed into the cationic species at the electrode solution interface. The rate of this transformation plays an extremely important role :

---

[1] E. Knobloch, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **12**, 407 (1947).

[2] J. J. Lingane and O. L. Davis, *J. Biol. Chem.*, **137**, 567 (1941).

[3] P. C. Tompkins and C. L. A. Schmidt, *Pub. Physiol.*, **8**, 221, (1943).

[4] P. C. Tompkins and C. L. A. Schmidt, *J. Biol. Chem.*, **143**, 643, (1942).

[5] J. Heyrovski, U.S. 2,50000, 284, Mar 14, (1950).

[6] P. Sensi, *Acta Vitaminol*, **5**, 105, (1951).

[7] M. Maruyama, *J. Pharm. Soc. Japan*, **72**, 1213 (1952).

[8] H. H. G. Jellinek and J. R. Urwin, *J. Phys. Chem.*, **58**, 168 (1964).

[9] J. Volke and V. Volkova, *Chem. listy*, **49**, 490 (1955).

[10] Y. Nagata and I. Isamutachi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 290 (1954).

[11] J. Volke and V. Volkova, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **20**, 133 (1955).

[12] J. Sancho, P. Salmeron and J. G. Hurtado, *Anales real Soc. españ. Fis. Quim.*, **55 B**, 23 (1959).

[13] J. Nakaya, *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 778 (1960).

[14] H. Lund, *Abhandl. Deut., Akad. Wiss. Berlin, Chem., Geol., Biol.*, **1**, 434 (1964).

[15] Ya. J. Turyan, G. A. Smirnova and O. A. Tolstikova, *Elektrokhimiya*, **1**, 922 (1965).

[16] T. Khomnova and B. Ermakova, *Voy. Vitam.*, **19**, 61 (1960).

[17] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 272 (1963).

[18] E. Pungor and G. Farsang, *J. Electroanalyt. Chem.*, **2**, 291 (1961).

[19] A. G. Pozdeeva and E. G. Novikav, *Zhur. prikl. Khim.*, **40**, 213 (1967).

indeed, if it is sufficiently high the protonated cationic species can be emphasized in a wider range of pH than expected based on values of the equilibria constants among the species of acids. On the other hand the waves and peaks observed assume, at least partially, a kinetic nature.

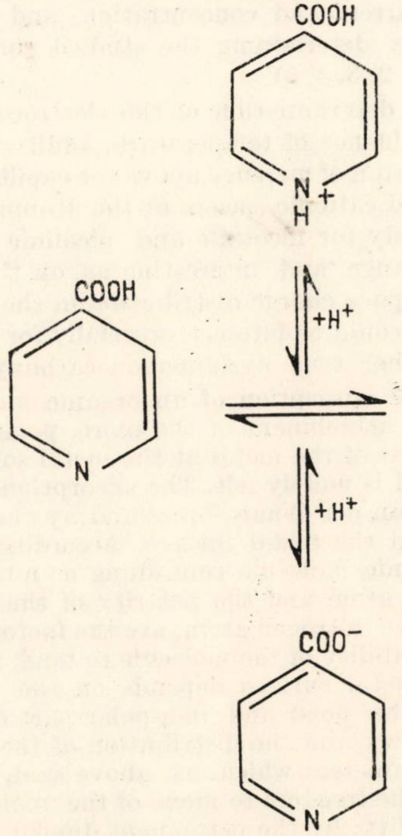


Fig. 1. — Equilibria in solution between the species of isonicotinic acid (the same holds for picolinic and nicotinic acid by changing only the position of the carboxylic group relative to the heteroatom).

2) The inactivity at the dropping mercury electrode of the anionic completely deprotonated species is observed for all the three acids, as shown by the absence of any cathodic polarographic wave or oscillopolarographic peak in the potential range 0 ÷ −1.80 V (*vs.* SCE), when the examined solutions were at pH values for which, on the basis of the equilibria constants of the acids, the above said anionic species could be considered markedly prevailing on the other ones.

3) Through the results of different experiments, all agreeing that no consumption of organic acids takes place during the polarographic electrolysis, — such as the perfect identiy between polarographic curves and UV spectra, recorded before and after electrolysis performed for

prolonged times on mercury pool, — all the reduction processes can be assumed as not interesting directly the sort of acids which must be considered only as catalyzing agents for the hydrogen discharge.

4) For all the acids at least one wave and one peak follow respectively the Ilkovich and Randles-Sevcik equations, ensuring the proportionality between current and concentration, and giving thus the possibility of quantitatively determining the studied compounds by polarographic techniques (fig. 2, 3, 4, 5).

5) By the determination of the electrocapillary curves and by the study of the influence of temperature, addition of surface active agents, height of the column of mercury above the capillary, adsorption phenomena of the protonated cationic species at the dropping mercury electrode were made evident only for nicotinic and picolinic acids (fig. 6, 7, 8). This fact is quite strange and interesting as, on the basis of steric considerations and of space charge distribution in the pyridine ring, the adsorption phenomena could be foreseen especially for the isonicotinic acid rather than for the other two pyridinemonocarboxylic acids.

Indeed, the adsorption of an organic molecule at a metal surface is based on the attachment of the more polar part of the molecule to the crystal lattice of the metal at the metal solution interface, where the electrostatic field is mostly felt. The adsorption can occur by electrostatic attraction, by Van der Waals forces and by chemical interaction between the molecule and the metal surface. According to many authors, in the case of an organic molecule containing a nitrogen atom, the unshared electrons of this atom and the polarity of the molecule, derived by the protonation of the nitrogen atom, are the factors determining the adsorption forces. The ability of the molecule to tend, in a suitable way, towards the adsorbing metal surface depends on the mutual influence exerted reciprocally by the polar and non-polar part of the molecule. Therefore the stereochemistry and the distribution of the polarity in the molecule become the parameters which, as above said, determine the adsorption forces : indeed, the freedom to move of the molecule is directly influenced by its polarizability, by the permanent dipolar moment and by the steric and electrical effects, all these factors being related to the electronic distribution. Moreover, in the case of isonicotinic acid there is also a favourable steric situation, which is lacking in the case of picolinic acid where the position of the carboxylic group near the nitrogen atom means a steric hindrance, that can lower the entity of the adsorption phenomena.

6) The irreversibility of all the recorded reduction processes is deduced by the logarithmic analysis of the polarographic waves, by the experimental determination of the exponent x of the scanning rate of potential in the Randles-Sevcik equation, by the study of the influence of concentration on the half-wave potential and of the scanning rate of potential on the peak potential.

We now consider separately the results obtained for the three acids.

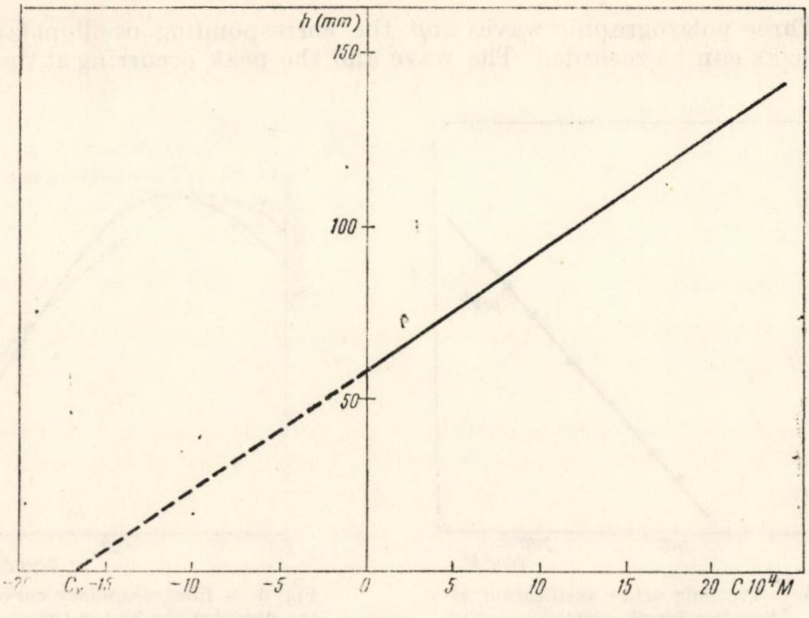


Fig. 2. — Nicotinic acid : verification of Ilkovich equation and determination of an unknown concentration by addition method.

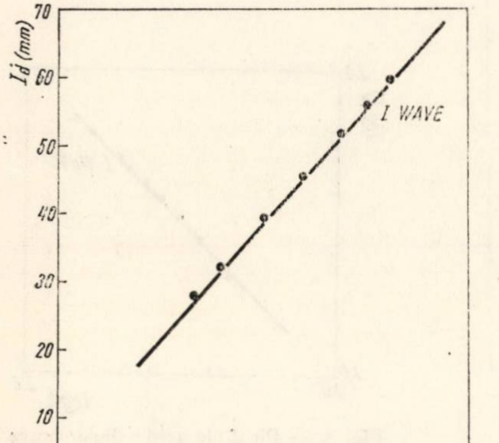
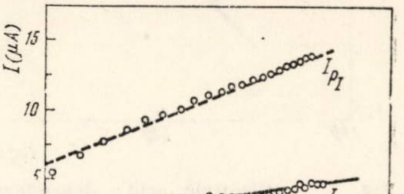


Fig. 3. — Picolinic acid : verification of Ilkovich equation.

Fig. 4. — Oscillopolarographic behaviour of isonicotinic acid : dependence of the two current peaks on the concentration-verification of Randles-Sevcik equation — pH = 2.45.



Revue Roumaine de Chimie, 16, 545–557 (1971)

ISONICOTINIC ACID

Three polarographic waves and the corresponding oscillopolarographic peaks can be recorded. The wave and the peak occurring at the most negative potential values are too close to the discharge of the supporting electrolyte so that they are influenced by it and cannot be studied in a satisfactory way (figs. 9, 10).

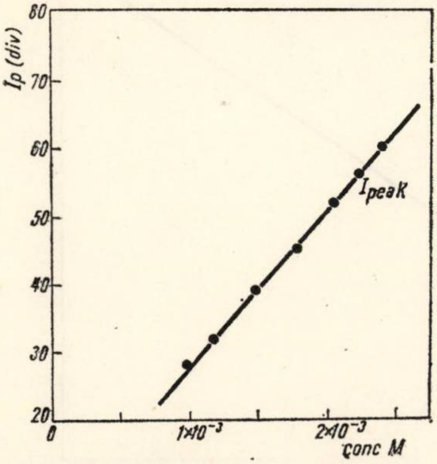


Fig. 5. — Picolinic acid : verification of Randles-Sevcik equation.

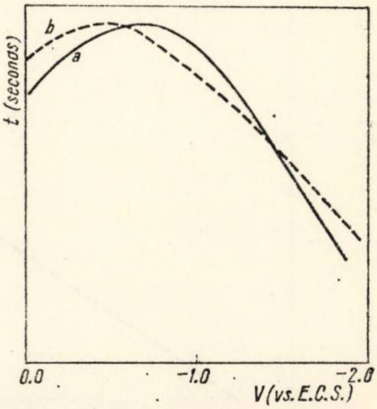


Fig. 6. — Electrocapillary curves in the presence (b) and in the absence (a) of nicotinic acid.

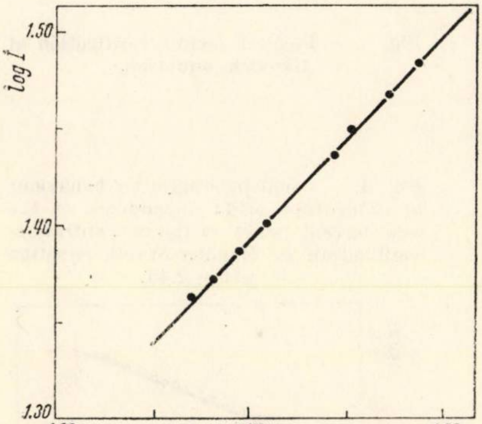


Fig. 7. — Nicotinic acid : dependence of limiting current on the height of the mercury column.

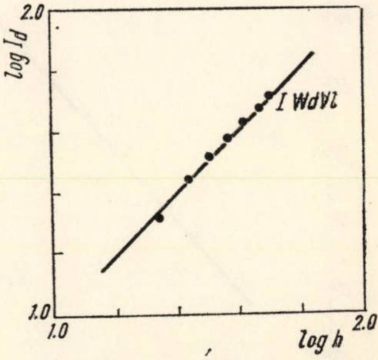


Fig. 8. — Picolinic acid : dependence of limiting current on the height of the mercury column.

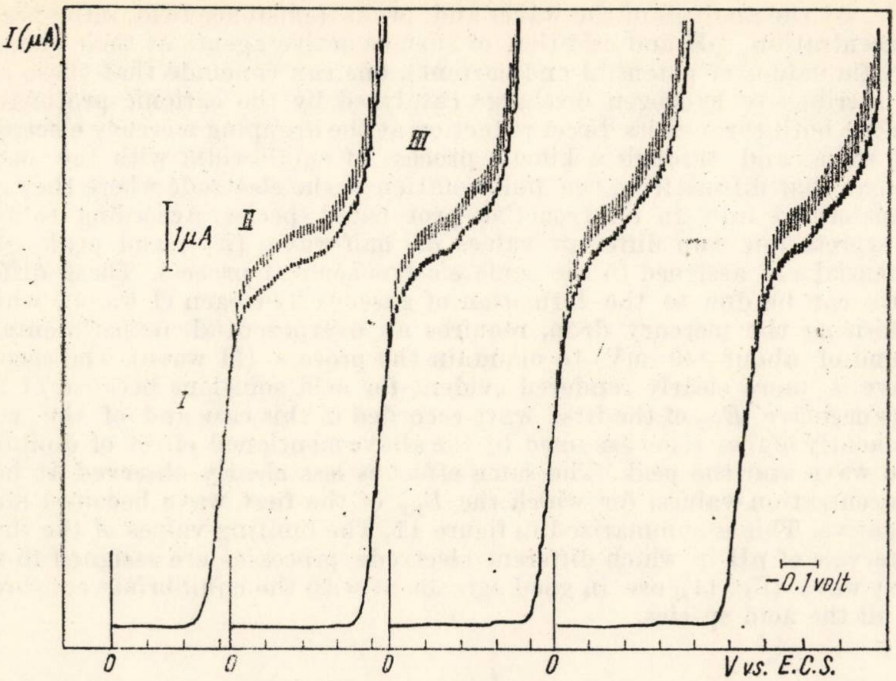


Fig. 9. – Polarographic behaviour of isonicotinic acid : from left to right pH = 1.90–3.50–4.20–5.30.

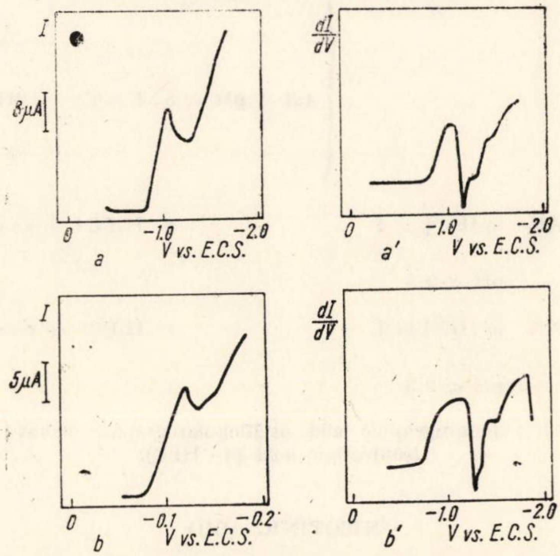


Fig. 10. – Oscillopolarographic behaviour of isonicotinic acid :
a, a' pH = 1.60–b, b' pH = 2.25.

By the analysis of the waves and peaks (existence field, influence of concentration, pH and addition of surface active agents at their characteristic values of potential and current), one can conclude that these can be ascribed to hydrogen discharge catalyzed by the cationic protonated species both through its direct reduction at the dropping mercury electrode (II wave) and through a kinetic process of equilibrium with the other species that diffuse from the bulk solution to the electrode where they are transformed into an electroactive protonated species. According to this interpretation two different values of half-wave ($E_{1/2}$) and peak (E_p) potential are assigned to the same electrochemical process. These differences can be due to the formation of gaseous hydrogen (I wave), which polarizing the mercury drop, requires an overpotential (experimentally found of about 140 mV) to maintain the process (II wave). The second wave is more clearly rendered evident for acid solutions because of the less negative $E_{1/2}$ of the first wave recorded in this case and of the consequently higher relief assumed by the above mentioned effect of doubling the wave and the peak. The same effect is less clearly observed at high concentration values, for which the $E_{1/2}$ of the first wave becomes more negative. This is summarized in figure 11. The limiting values of the three intervals of pH in which different electrode processes are assigned to the first wave (fig. 11), are in good agreement with the equilibrium constants of all the acid species.

$$\begin{array}{lll}
\textbf{1) WAVE and PEAK} & \lg[\mathrm{H}^+] > -1 & \left\{\begin{array}{r}
\mathrm{pH} < 1.4 : 4-\mathrm{H_2PC^+} + e \rightarrow 4-\mathrm{HPC} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2} \\
1.4 < \mathrm{pH} < 4.3 : 4-\mathrm{HPC} + \mathrm{H^+} \rightarrow 4-\mathrm{H_2PC^{+2}} \rightarrow \\
\xrightarrow{e} 4-\mathrm{HPC} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2} \\
4{,}3 < \mathrm{pH} < 8 : 4-\mathrm{PC^-} + 2\mathrm{H^+} \rightarrow 4-\mathrm{H_2PC^{+2}} \rightarrow \\
\xrightarrow{e} 4-\mathrm{HPC^2} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2}
\end{array}\right. \\
 & 1 < \mathrm{pH} < 8 &
\end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
\textbf{2) WAVE and PEAK} & \lg[\mathrm{H}^+] > 1 & 4-\mathrm{H_2PC^+} + e \rightarrow 4-\mathrm{HPC} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2} \\
 & \mathrm{pH} < 2.5 & \\
\textbf{3) WAVE and PEAK} & \lg[\mathrm{H}^+] > 1 & 4-\mathrm{H_2PC^+} + e \rightarrow 4-\mathrm{HPC} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2} \\
 & \mathrm{pH} < 2.5 &
\end{array}$$

Fig. 11. – Polarographic and oscillopolarographic behaviour of isonicotinic acid (4–HPC).

NICOTINIC ACID

Four polarographic waves and the corresponding oscillopolarographic peaks can be recorded. In this case, too, the processes occurring at very negative potentials cannot be correctly studied because of the influence exerted by the discharge of the cation of the supporting electrolyte (figs. 12, 13).

The reduction processes are the same as in the case of isonicotinic acid. As already said, there is an important difference in the nature of the first wave. In this case it results to be an adsorption wave, so that if the concentration is increased beyond a limiting value presumably corresponding to the saturation of the drop surface, two waves are observed instead of only one. This effect can be also observed by decreasing the pH of the solution : the maximum (or saturation) current value at which the second wave appears is always the same, the hypothesis of the adsorption nature of the considered wave finding a further support.

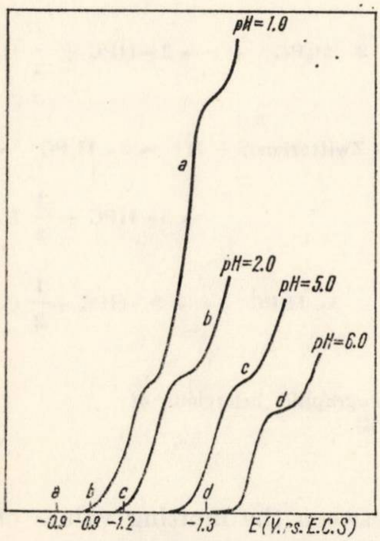


Fig. 12. — Polarographic behaviour of nicotinic acid.

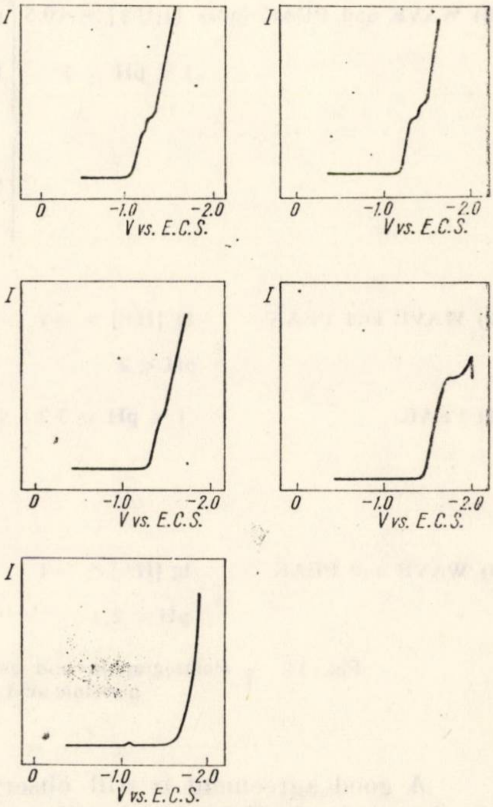


Fig. 13. — Oscillopolarographic behaviour of nicotinic acid : pH = 1.6 (a) – 2.5 (b) – 4.8 (c) – 6.0 (d) – 7.5 (e).

The value of $E_{1/2}$ (or E_p) of the curve (or peak) appearing, should be more positive than the value of the one initially present. We experimentally observed the contrary. This inconsistency can be ascribed to the simultaneous polarization of the dropping mercury electrode because of the formation on it of gaseous hydrogen.

The results are summarized in figure 14.

1) WAVE and PEAK (ads) $\lg[H^+] > -0.5$, $1 < pH < 7$

$$\begin{cases} pH < 1.8: 3-H_2PC^+ + e \rightarrow 3-HPC + \frac{1}{2} H_2 \\ 1.2 < pH < 4.3: 3-HPC + H^+ \rightarrow 3-H_2PC^+ \xrightarrow{e} 3-HPC + \frac{1}{2} H_2 \\ 4.3 < pH < 7: 3-PC^- + 2H^+ \rightarrow 3-H_2PC^+ \xrightarrow{e} 3-HPC + \frac{1}{2} H_2 \end{cases}$$

2) WAVE and PEAK $\lg[H^+] > -1$, $pH < 2$

$$3-H_2PC^+ + e \rightarrow 3-HPC + \frac{1}{2} H_2$$

3) PEAK $1 < pH < 3.2$

$$3-HPC(\text{Zwitterione}) + H^+ \rightarrow 3-H_2PC^+ \xrightarrow{e} 3-HPC + \frac{1}{2} H_2$$

4) WAVE and PEAK $\lg[H^+] > -1$, $pH < 2$

$$3-H_2PC^+ + e \rightarrow 3-HPC + \frac{1}{2} H_2$$

Fig. 14. — Polarographic and oscillopolarographic behaviour of nicotinic acid (3−HPC).

A good agreement is still observed between the limiting values of the intervals of pH for which different electrode processes are assigned to the first wave (fig. 14) and the equilibrium constants of the different species of acids.

PICOLINIC ACID

Two waves and two peaks can be recorded. Those appearing at a more negative potential are characterized by anomalously high current values, more than one hundred times the normal polarographic current (figs. 15, 16, 17, 18).

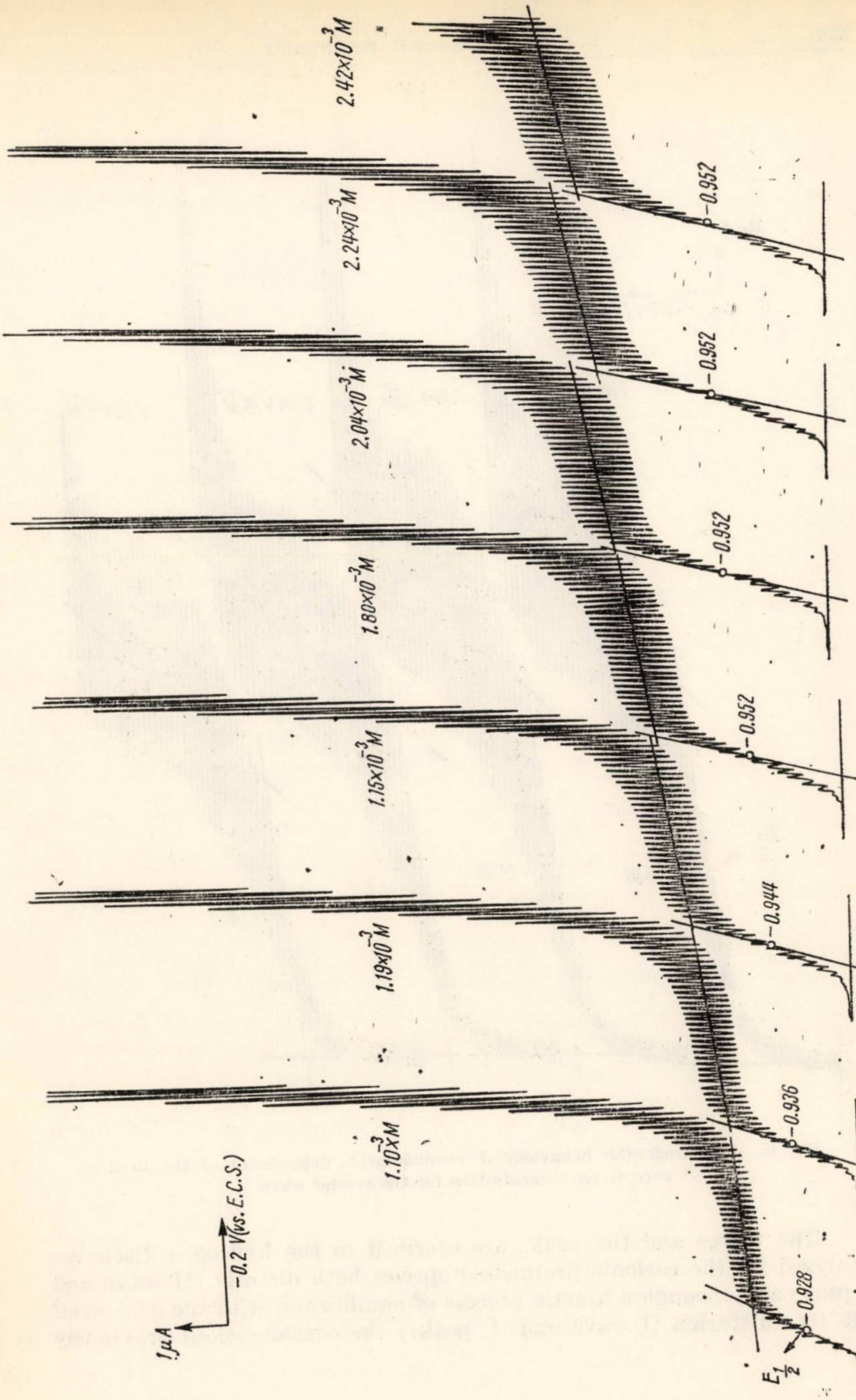


Fig. 15. — Polarographic behaviour of picolinic acid : dependence of the limiting current on concentration for the first wave.

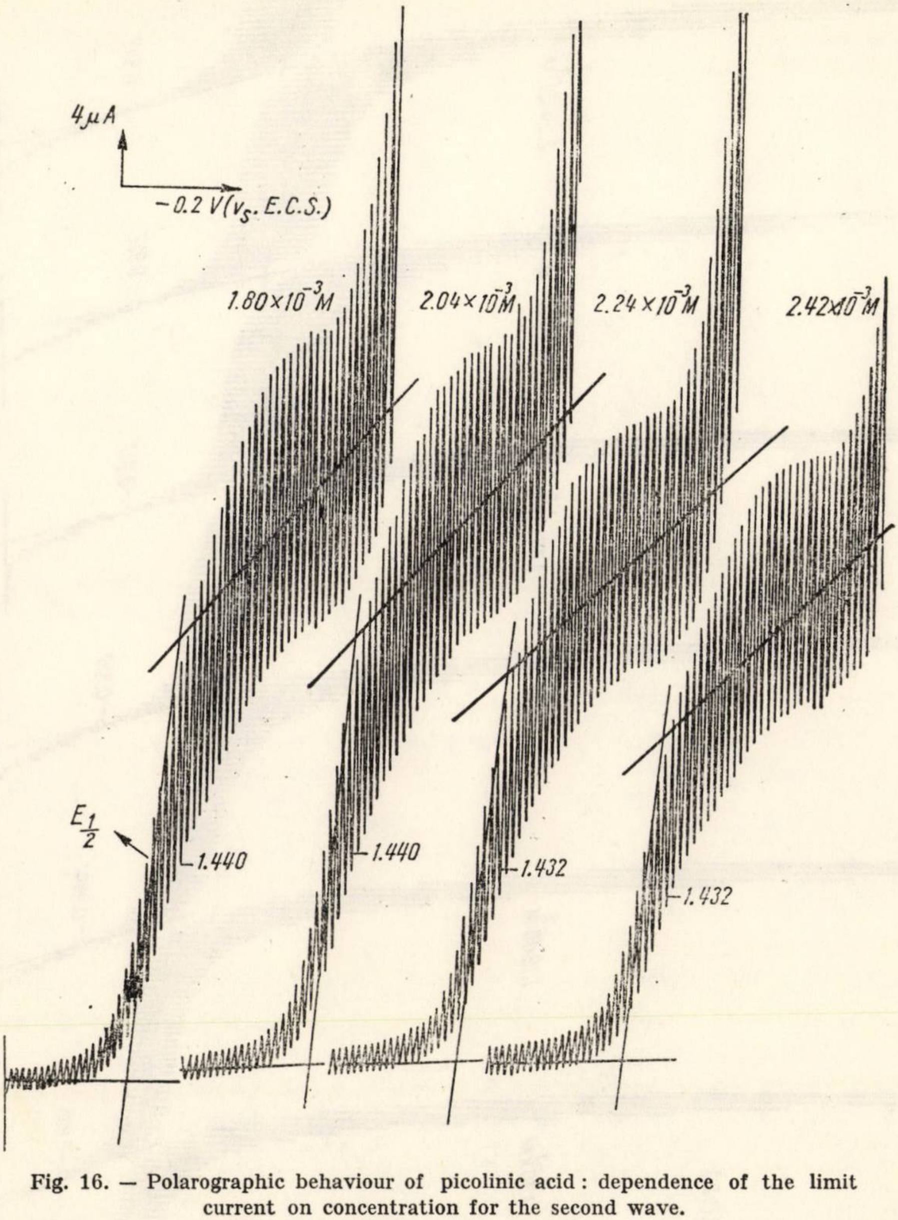


Fig. 16. — Polarographic behaviour of picolinic acid: dependence of the limit current on concentration for the second wave.

The waves and the peaks are ascribed to the hydrogen discharge catalyzed by the cationic protonated species both directly (II wave and II peak) and through a kinetic process of equilibrium with the acid itself and its zwitterion (I wave and I peak); the considerations previously made on the polarization phenomena of the dropping mercury electrode because of the formation on it of gaseous hydrogen could be also extended to this case. The first wave is an adsorption wave, the second one is of a mixed nature, i.e. controlled diffusion and adsorption.

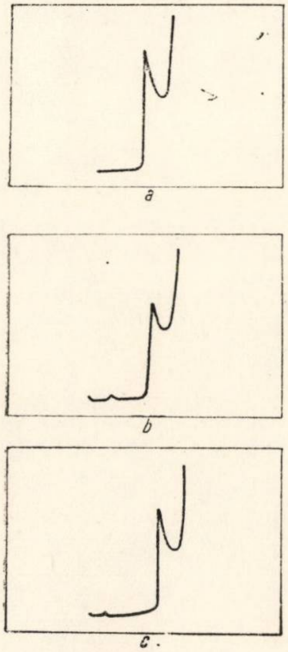
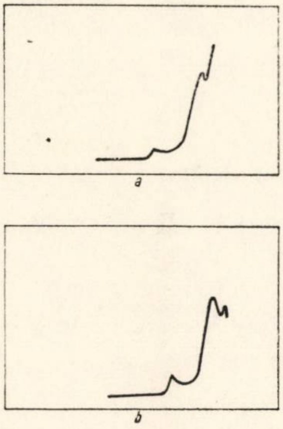


Fig. 17. — Oscillopolarographic behaviour of picolinic acid ((a) pH = 3.30; (b) pH = 4.60; (c) pH=5.10).

Fig. 18. — Oscillopolarographic behaviour of picolinic acid
(a) pH 4.60 8μA (b) pH 5.10
↑→0.2 V(vs. S.C.E.);
5μA
↑→0.2. V (vs. S.C.E.)



The results are summarized in figure 19.

1) WAVE and PEAK (ads) $\mathrm{pH} < 6.90\ 2\text{-}\mathrm{HPC} + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{H_2PC}^+ \xrightarrow{e} 2\text{-}\mathrm{HPC} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2}$

$2\text{-}\mathrm{HPC_{zwit}} + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{H_2PC}^+ \xrightarrow{e} 2\text{-}\mathrm{HPC} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2}$

2) WAVE and PEAK (ads + diff) $\mathrm{pH} < 5.20\ \mathrm{H_2PC}^+ + e \rightarrow 2\text{-}\mathrm{HPC} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2}$

Fig. 19. — Polarographic and oscillopolarographic behaviour of picolinic acid (2—HPC).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 559–563 (1971)

ÉTUDE DES ÉLECTRODES-MEMBRANES POLYMÈRE + PLASTIFIANT. VII*

COMPORTEMENT ÉLECTRODIQUE DE LA MEMBRANE EN PCV + TRICRÉSYLPHOSPHATE ENVERS QUELQUES CATIONS MÉTALLIQUES

C. LITEANU et ELENA HOPÎRTEAN

Chaire de Chimie analytique, Université «Babeş-Bolyai»,
Cluj, 11, Str. Arány Janos

Reçu le 30 novembre 1970

On étudie le comportement électrodique de la membrane en PCV + tricrésylphosphate envers les cations métalliques comme : Ag^+, Tl^+, Hg_2^{2+}, Na^+ et K^+. Les fonctions électrodiques se modifient sensiblement en présence des ions H^+, constituant un argument que le mécanisme de fonctionnement de l'électrode-membrane repose sur un processus d'extraction et d'échange ionique.

Il y a une dizaine d'années, la seule électrode-membrane spécifique utilisée était l'électrode classique en verre pour le pH.[1] Depuis, on a obtenu et étudié des électrodes-membranes en verre de composition appropriée, plus ou moins spécifiques, pour d'autres ions.[2-4] Un réel progrès a été réalisé par l'emploi d'autres membranes sélectives que celles en verre, telles que les membranes en monocristaux,[5,6] en précipités dispersés en caoutchouc siliconique,[7-11] en échangeurs d'ions liquides,[12-15] etc.

---

[*] Note VI, C. Liteanu et E. Hopîrtean, *Studia Univ. Babeş-Bolyai*, **16**, 83 (1971).

[1] F. Habes et K. Klemensiewicz, *Z. phys. Chem.*, **67**, 385 (1909).

[2] R. M. Garrels, M. Sato, M. E. Thompson et A. M. Truesdell, *Science*, **135**, 1045 (1962).

[3] A. E . Maus et M. I. Kateman, *Rec. Trav. chim.*, **81**, 916 (1962).

[4] Jenaer Glaswerk, *Schott und Gen. Fr.*, **1**, 547, 915 (1966) ; Chem. Abstr., **73**, 128446 (1970).

[5] M. S. Frant et J. W. Ross, *Science*, **154**, 1553 (1966).

[6] T. M. Ibsen et G. A. Rechnitz, *Analyt. Chem.*, **40**, 1054 (1968).

[7] E. Pungor, J. Havas et K. Toth, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **41**, 239 (1964).

[8] E. Pungor, J. Havas et S. K. Toth, *Z. Chem.*, **5**, 9 (1965).

[9] E. Pungor, J. Havas et K. Toth, *Instr. Control Systems*, **38**, 105 (1965).

[10] E. Pungor, *Analyt. Chem.*, **39**, 28 A (1967).

[11] E. Pungor et K. Toth, *Chronache di Chimica*, **22**, 12 (1968).

[12] J. W. Ross, *Science*, **156**, 1378 (1967).

[13] T. M. Hseu et G. A. Rechnitz, *Anal. Lett.*, **1**, 629 (1968).

[14] G. A. Rechnitz et Z. F. Lin., *Analyt. Chem.*, **40**, 696 (1969).

[15] J. B. Harrel, A. D. Jones et G. R. Choppin, *Analyt. Chem.*, **41**, 1459 (1969).

Dans des publications antérieures, nous avons exposé la méthode d'obtention d'une électrode-membrane en PCV + tricrésylphosphate,[16] sensible aux ions d'hydrogène, ainsi que les résultats obtenus en l'utilisant dans des titrages potentiométriques acido-basiques.[17–22] Nous avons montré[16] à cette occasion que le potentiel de l'électrode-membrane est fonction non seulement de la concentration des ions d'hydrogène mais aussi de la nature et de la concentration des autres espèces chimiques présentes dans la solution.

Les recherches effectuées par la suite ont montré que la membrane en PCV + tricrésylphosphate est sensible aux cations métalliques comme : Ag^+, Tl^+, Hg_2^{2+} Na^+ et K^+. Dans le présent travail nous avons étudié le comportement électrodique de la membrane envers les cations mentionnés. A cette fin, nous avons déterminé les potentiels de la membrane pour différentes concentrations des cations et tracé les fonctions électrodiques correspondantes, c'est-à-dire nous avons représenté graphiquement E (mV) en fonction du pC. Du fait que certaines expériences indiquent que le mécanisme de fonctionnement de l'électrode-membrane repose sur un processus d'extraction et d'échange ionique : $S^+M^+ \rightleftharpoons SM^+$ et $SM^+ + M_1^+ \rightleftharpoons SM_1^+ + M^+$. Les déterminations ont été répétées pour différentes acidités des solutions des cations étudiés. On a obtenu les fonctions électrodiques respectives.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

L'électrode utilisée en boule est celle présentée dans une publication antérieure.[16] Les potentiels de membrane mesurés au moyen d'un pH-mètre MV-11, coïncident avec les potentiels de la chaîne électrolytique suivante :

(−) ESC	KNO_3 sat.	solution interne	membrane	solution externe	KNO_3 sat.	ESC (+)

puisque les électrodes utilisées pour le prélèvement des potentiels de la solution intérieure et extérieure sont identiques (ESC = électrode saturée de calomel). Les mesurages ont été effectués à la température ambiante et sans agiter.

Dans la figure 1 est présenté le comportement électrodique de la membrane envers l'ion Ag^+. La solution intérieure utilisée a été l'$AgNO_3$ 10^{-3}N. Pour éviter le contact des électrodes saturées de calomel avec la solution renfermant les ions Ag^+, on a utilisé des ponts de solution saturée de KNO_3. Les différentes acidités de la solution étudiée ont été réalisées avec de l'HNO_3. Leur pH a été déterminé au moyen d'une électrode en verre.

---

[16] C. Liteanu et E. Hopîrtean, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 749 (1970).
[17] C. Liteanu et E. Hopîrtean, *Talanta*, **17**, 1067 (1970).
[18] C. Liteanu et E. Hopîrtean, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1331 (1970).
[19] C. Liteanu et E. Hopîrtean, *Studia Univ. Babeş-Bolyai*, **15**, 41 (1970).
[20] C. Liteanu et E. Hopîrtean, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 55 (1971).
[21] C. Liteanu, E. Hopîrtean et M. Mioşcu, *Proc. III Analyt. Chem. Conference*, Budapest, **2**, 35 (1970).
[22] C. Liteanu et E. Hopîrtean, *Studia Univ. Babeş-Bolyai*, **16**, 83 (1971).

Les courbes de la figure 1 révèlent que par l'augmentation de l'acidité de la solution, la pente moyenne de la courbe, $\Delta E/\Delta p\text{Ag}$, décroît de 34 mV (déterminations effectuées dans de l'eau distillée, courbe *1*) à 8 mV (pH = 2,8, courbe *3*) et même à 4 mV (pAg = 1...4) pour le pH =1,8, (courbe *4*). Ce comportement serait un argument que le fonctionnement électrodique de la membrane reposerait sur un processus d'échange ionique. Les ions d'hydrogène entrant en concurrence avec ceux d'Ag^+ dans le processus d'échange, par l'augmentation de l'acidité de la solution de nitrate d'argent, la sensibilité de la membrane aux ions d'argent baisse ($SAg^+ + H^+ \rightleftharpoons SH^+ + Ag^+$).

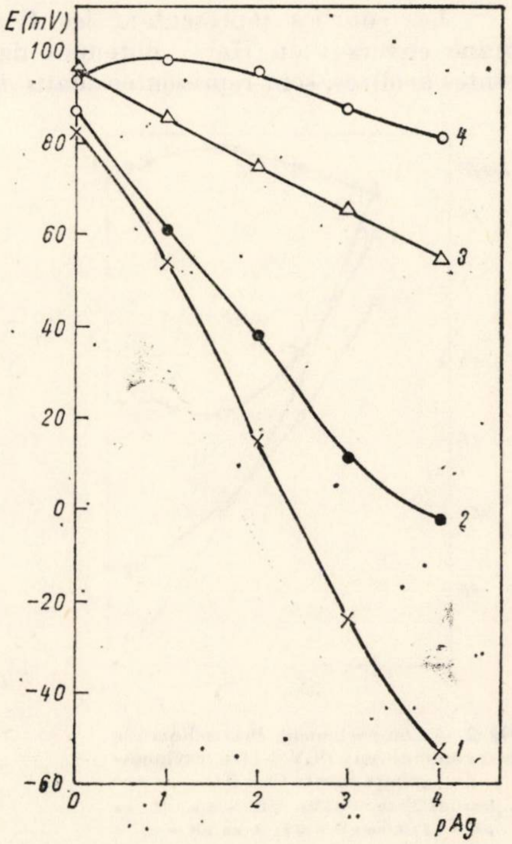


Fig. 1. — Comportement électrodique de la membrane en PCV + tricrésylphosphate envers l'ion Ag^+.
1, dans de l'eau distillée (pH~5,5) ; *2*, au pH = 3,8 ; *3*, au pH = 2,8 ; *4*, au pH = 1,8.

Dans la figure 2 est présenté le comportement électrodique de la membrane en PCV+ tricrésylphosphate envers l'ion Tl^+. La solution intérieure utilisée a été le CH_3COOTl 10^{-3}N. Il faut remarquer que dans ce cas l'action perturbatrice des ions d'hydrogène sur la fonction électrodique est encore plus manifeste (courbe *3*), aboutissant même à un changement sensible de signe de la pente de la courbe (courbe *4*, pour le $pTl = 1 \ldots 3$).

Ce fait s'explique aussi par la concurrence évidente qui existe entre les ions Tl^+ et H^+ dans le processus d'échange ionique sur la surface de la membrane.

Les courbes représentant les fonctions électrodiques de la membrane envers l'ion Hg_2^{2+}, obtenues dans de l'eau distillée et à différentes acidités, sont représentées dans la figure 3. La solution intérieure a été le $Hg_2(NO_3)_2$ $10^{-3}N$. L'interprétation des résultats a conduit à des résultats analogues à ceux obtenus antérieurement. Par la baisse du pH de la solution de nitrate mercureux (courbes *2* et *3*), la pente des courbes diminue et change de signe (courbe *4*).

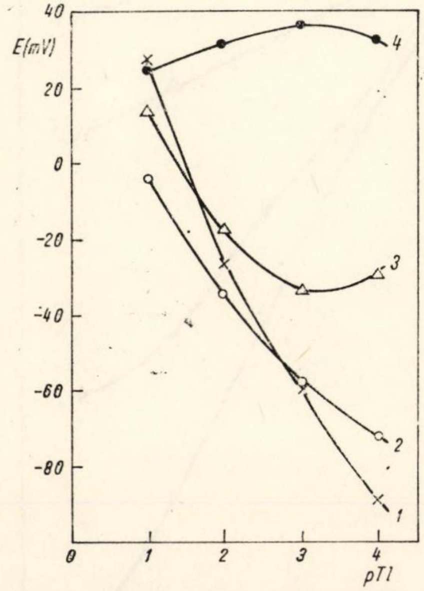


Fig. 2. — Comportement électrodique de la membrane en PCV + tricrésylphosphate envers l'ion Tl^+

1, dans de l'eau distillée (pH ~ 5,5); *2*, au pH = 4,3; *3*, au pH = 3,3; *4*, au pH = 2.

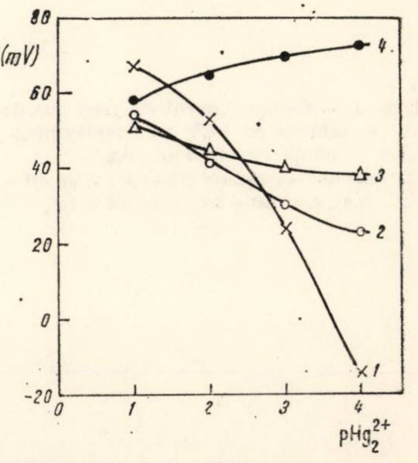


Fig. 3. — Comportement électrodique de la membrane en PCV + tricrésylphosphate envers l'ion Hg_2^{2+}.

1, dans de l'eau distillée (pH~5,5); *2*, au pH = 4,1; *3*, au pH = 3,1; *4*, au pH = 2,1.

On a remarqué aussi que la membrane présente une sensibilité pour les cations alcalins Na^+ et K^+. Les fonctions électrodiques respectives sont représentées dans la figure 4. Le fait que la membrane est sensible à l'ion Na^+ est en accord avec nos observations antérieures [16] concernant l'action perturbatrice de l'ion Na^+ sur la fonction électrodique pour l'ion H^+, explicable par la concurrence entre les ions Na^+ et H^+ dans le processus d'échange sur la surface de la membrane.

En conclusion, on peut affirmer que la membrane en PCV + tricrésylphosphate s'est avérée aussi cation—sensible (pour Ag^+, Tl^+, Hg_2^{2+},

Na^+, K^+). L'élargissement du domaine analytique d'utilisation de cette électrode-membrane est donc prévisible. Les fonctions électrodiques obtenues en différentes conditions d'acidité peuvent constituer un argument que le mécanisme du fonctionnement de l'électrode-membrane repose sur extraction et l'échange ionique.

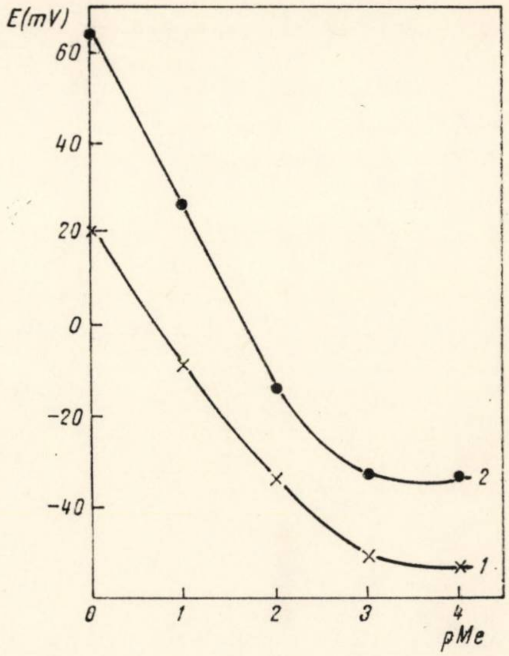


Fig. 4. — Comportement électrodique de la membrane en PCV + tricrésylphosphate envers quelques ions alcalins.
1, pour le Na^+ (NaCl dans de l'eau distillée); 2, pour le K^+ (KCl dans de l'eau distillée).

Revue Roumaine de Chimie. 16. 559–563 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 565–568 (1971)

KINETIC MEASUREMENT OF COBALT TRACES. VI[*] WITH TRISAZOIC DERIVATIVE

D. COSTACHE

Department of Analytical Chemistry,
University of Bucharest
Splaiul Independenței 89

Received October 30, 1970

Cobalt traces are measured by means of the kinetic method making use of its catalytic action on the oxidation reaction between trisazoic derivative and peroxide in an alkaline medium. The method may be used in the range 3.26×10^{-8} g Co/ml – 13.60×10^{-8} g Co/ml.

It has been previously established that cobalt traces have a catalytic effect on the oxidation rate of some organic compounds with hydrogen peroxide in alkaline medium. These compounds must have hydroxyl groups in *ortho* position. In the speciality literature determinations of cobalt by the kinetic method and the use of dioxi-derivativates are well known.[1–11]

Later on we have found out that substances of another class, too, azoderivates presenting a hydroxyl group in *ortho* position as against the azo group, oxidized in the same conditions as the dioxi-derivatives, may be used as indicators for kinetic methods of cobalt measurements.[12–15]

---

[*] Part V : D. Costache and Gr. Popa, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1349 (1970).

[1] J. Bognar and O. Jellinek, *Acta Chim. Acad. Hung.*, **29**, 121 (1961).

[2] E. Schulek and J. Laslovski, *Mikrochim. Acta.*, **1**, 41 (1960).

[3] V. M. Peskova, J. F. Dolmanova and N. M. Chemenova, *Zhur. Analit. Khim.*, **18**, 1228 (1963).

[4] J. Bognar and L. Sipos, *Mikrochim. Acta*, **5**, 442 (1963).

[5] N. B. Parhomenko, G. A. Prik and K. B. Iatsimirski, *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 599 (1961).

[6] J. Bognar, *Magyar. Kém. Folyoirat*, **59**, 24 (1953).

[7] Gr. Popa and D. Costache, *Anal. Univ. București*, **16**, 107 (1967).

[8] Gr. Popa and D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **8**, 963 (1967).

[9] Gr. Popa and D. Costache, *Anal. Univ. București*, **16**, 21 (1968).

[10] D. Costache and Gr. Popa, *Anal. Univ. București*, **17**, 55 (1968).

[11] D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1181 (1970).

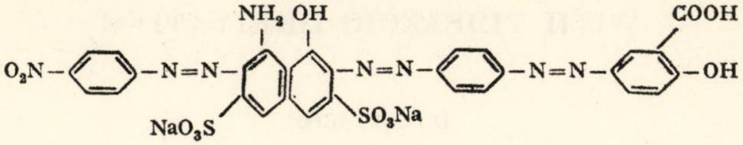
[12] Gr. Popa and D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 573 (1968).

[13] D. Costache and P. Junie, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 597 (1970).

[14] D. Costache and Gr. Popa, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 761 (1970).

[15] D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 945 (1970).

In the present paper one makes use of the reaction between trisazoic derivative and peroxide in alkaline medium, catalysed by the cobalt ions. The reactive has the following formula :



EXPERIMENTAL

Reactives : the reaction solution was obtained by solving in water (0.01 %).

The peroxide, obtained by diluting hydrogen peroxide, had a 6.26g % concentration, verified every hour by filtering with potassium permanganate.

The alkaline medium of the reaction was obtained by using a solution of sodium hydroxide 1N.

The cobalt solution was obtained by solving spectrally pure metallic cobalt in weak sulphuric acid.

For all solutions tridistilled water was used.

Apparatus : the measurements were carried out with a hirozontal Pulfrich Zeiss Jena spectrophotometer at a wavelength of $\lambda = 660$ nm.

Working method

The solutions were mixed in 25 ml flaks, in the following order and quantities : 2 ml reactive, 5 ml sodium hydroxide, 5 ml peroxide and cobalt.

After bringing to the mark with tridistilled water, and starting the chronometer, the content of the flask is thoroughly stirred for about one minute, and then passed into the vat of the spectrophotometer in order to have its optical density read every two minutes, for 20 minutes.

Water is added in the blank test vat since the solution, initially coloured, turns colourless in time.

The concentrations of the substance in the vat are the following : Reactives $= 0.89 \times 10^{-5}$ g/ml ; Peroxide $= 1.25 \times 10^{-2}$ g/ml ; Cobalt $= 3.26 \times 10^{-8} - 13.60 \times 10^{-8}$g/ml.

The optimum reaction conditions were chosen after studying the influence of the pH and of the peroxide concentration, the results of which are given in figure 1 and 2.

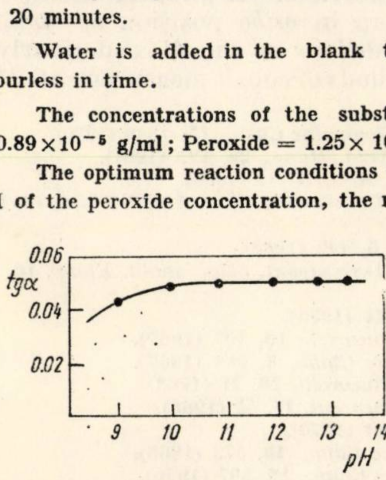


Fig. 1 — Variation of tg α versus the pH of the medium

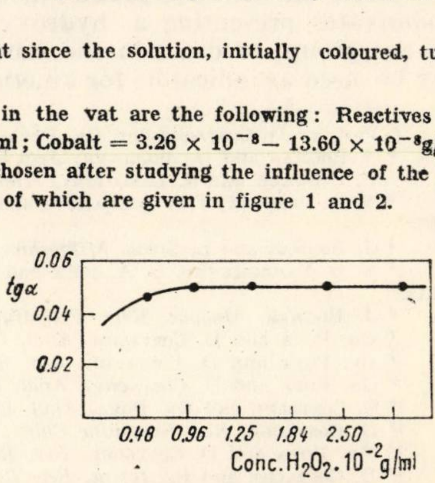


Fig. 2 — Variation of tg α versus peroxide concentration

After examination it resulted that reaction rate is maximum in the pH range 10.0–13.0 The peroxide also influences the reaction rate up to a certain concentration , showing a certain stability in the range from 0.96×10^{-2} to 1.84×10^{-2} g H_2O_2/ml, as in figure 2.

RESULTS AND DISCUSSIONS

We had to establish the reaction succession in order to apply correctly the kinetic relationships. This we made based on experimental data (figure 3) by means of the fixed time method and the graphic method.

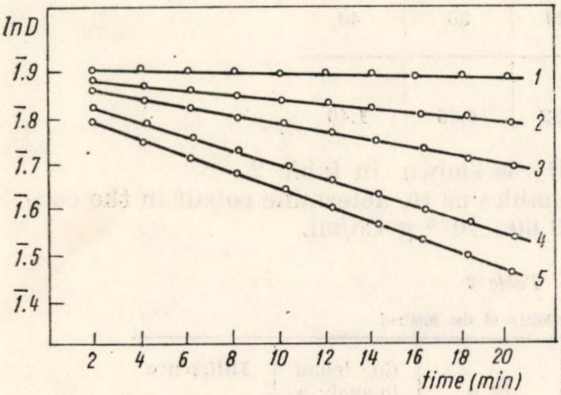


Fig. 3 — Variation of ln D versus time

(1) – g Co/ml; (2) 3.26×10^{-8} g Co/ml; (3)5.44×10^{-8} g Co/ml. (4) 10.000×10^{-8} g Co/ml; (5) 13.60×10^{-8} g Co/ml.

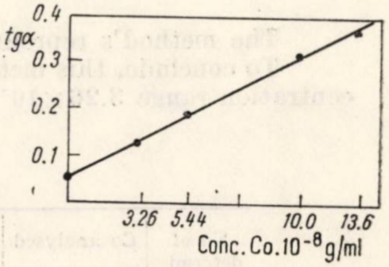


Fig. 4 — Variation of tg α versus cobalt concentration.

Results led to the conclusion that we have a pseudomonomolecular reaction.

The reaction rate is expressed in this case by the relation :

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \tag{1}$$

a = stands for the initial concentration of the indicator substance,
$a-x$ = stands for the concentration current of the indicator substance.

We express the concentration of the coloured organic reactive by the optical density according to Lambert-Beer's relationship, obtaining

$$\ln D = \ln D_0 - kt \tag{2}$$

For the proper determination, we have watched the variation of of the otpical density of the reaction mixture for 20 minutes. Experimental results are shown on figure 3.

Figure 3 shows according to relation (2) a beam of lines differing through their slope.

By determining the angles of these lines with the abscissa, we find the value of their tangents, and representing tgα *versus* the cobalt concentration, we obtain figure 4 which serves calibration graph.

The influence of temperature on the reaction rate may be seen in table 1.

Cobalt determinations through this method are affected by the presence of following alien ions : Fe^{2+}, Fe^{3+}. Os^{8+} if their ratio to cobalt exceeds 1000 : 1.

Table 1

Variation of the rate constant *k versus* temperature

t°C	20	30	40
$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	0.32	0.86	1.40

The method's reproducibility is shown in table 2.

To conclude, this method enables us to determine cobalt in the concentration range 3.26×10^{-8} —13.60×10^{-8} g Co/ml.

Table 2

Reproducibility of the method

No of determinations	Co analysed (g/ml)	α°	tg α	Co found in analysis (g/ml×10^{-8})	Difference (g/ml×10^{-8})
	3.26×10^{-8}	7	0.122		
1		8	0.140	3.66	0.4
2		8	0.140	3.66	0.4
3		6	0.105	2.46	0.8
4		7	0.122	3.26	
5		8	0.140	3.66	0.4
	5.44×10^{-8}	11	0.194		
1		10	0.176	5.04	0.4
2		12	0.212	6.44	1.0
3		12	0.212	6.44	1.0
4		11	0.194	5.84	0.4
5		11	0.194	5.84	0.4
	10.00×10^{-8}	18	0.325		
1		17	0.305	9.40	0.6
2		19	0.344	10.60	0.6
3		19	0.344	10.60	0.6
4		18	0.325	10.00	—
5		17	0.305	9.40	0.6
	13.60×10^{-8}	20	0.364		
1		21	0.383	13.80	0.2
2		21	0.383	13.80	0.2
3		20	0.364	13.00	0.6
4		20	0.364	13.00	0.6
5		19	0.344	12.40	1.2

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 569–575 (1971)

L'ÉTUDE CONDUCTOMÉTRIQUE DES RÉACTIONS DU Pb(II), Hg(II) ET DU Cd(II) AVEC DES RÉACTIFS ORGANIQUES SOUFRÉS

E. POPPER, L. ROMAN, P. MARCU, M. BOJIŢĂ et MARIA ŞERBAN

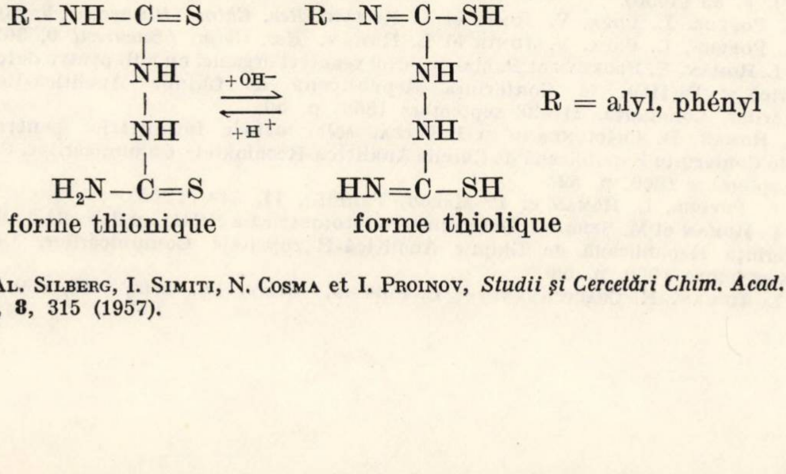
Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, 4, str. Pasteur, Cluj

Reçu le 5 mars 1970

On expose une étude conductométrique des réactions du Pb(II), Hg(II) et Cd(II), avec de l'alyldithio-urée (ADT), la phényldithio-urée (FDT) et le 5-mercapto-2-phénylamino-1,3,4-thiodiazole (MFATD). Pour le titrage conductométrique ont été utilisées des solutions aqueuses 10^{-2} m de cations et des solutions 10^{-1} m de ligands (dans du DMF-alcool). Dans certains cas les déterminations ont été faites en présence de l'acétate alcalin pour assurer un pH convenable, correspondant à la précipitation quantitative des cations étudiés avec les ligands mentionnés ci-dessus. Le rapport de combinaison métal : ligand est de 1 : 1 pour l'ADT et le FDT et de 1 : 2 pour le MFATD. Ces données concordent avec les données obtenues par l'analyse chimique des composés métalliques, avec les données spectrales (en IR) et photométriques (par la méthode des séries isomolaires de Job). Les erreurs expérimentales ne dépassent pas les limites admises pour la méthode conductométrique, ce qui nous autorise à les employer en tant que méthodes de détermination quantitative pour le plomb, le mercure et le cadmium.

L'étude que nous présentons fait suite à des recherches antérieures entreprises par nous pour l'étude analytique de la dithio-urée, des dérivés mono- et disubstitués de celle-ci et de certains dérivés du mercaptothiodiazole. [1]

En fonction du milieu de réaction, respectivement en fonction des solvants et du pH, ces réactifs peuvent fonctionner de manière tautomère, conformément au schéma ci-après :

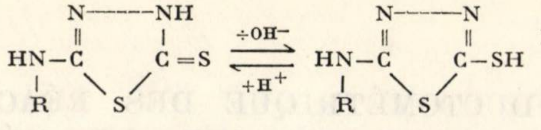


$$\begin{array}{ccc} \mathrm{R-NH-C=S} & & \mathrm{R-N=C-SH} \\ | & & | \\ \mathrm{NH} & \underset{+\mathrm{H}^{+}}{\overset{+\mathrm{OH}^{-}}{\rightleftharpoons}} & \mathrm{NH} \\ | & & | \\ \mathrm{NH} & & \mathrm{NH} \\ | & & | \\ \mathrm{H_2N-C=S} & & \mathrm{HN=C-SH} \end{array} \qquad \mathrm{R} = \text{alyl, phényl}$$

forme thionique — forme thiolique

---

[1] AL. SILBERG, I. SIMITI, N. COSMA et I. PROINOV, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R. Fil. Cluj*, **8**, 315 (1957).



R = phényl

forme thionique forme thiolique

Ces réactifs (ADT, FDT, MFATD) ont été utilisés pour le dosage gravimétrique rapide[2] ou photométrique[3] de certains cations lourds. Par le titrage enthalpique[4] de l'alyldithio-urée et de 5-mercapto-2-phénylamino-1,3,4-thiodiazole, on a réussi à prouver le caractère très faiblement acide de ces substances (auxquelles correspondent des valeurs réduites de la chaleur de neutralisation). Dans le cas de l'alyldithio-urée on a pu mettre en évidence les deux étapes de neutralisation correspondant aux deux fonctions thioliques de ce ligand.

Par des déterminations photométriques[5] on a déterminé les rapports de combinaison du métal : ADT, FDT, MFATD qui sont de 1 :1 pour ADT et FDT et de 1 : 2 pour le MFADT[6]. Dans les cas où le rapport de combinaison n'a pu être établi au moyen de déterminations photométriques, on a procédé à l'analyse chimique quantitative des combinaisons difficilement solubles que ces ligands forment avec les différents cations lourds (on a notamment déterminé N, S, Me) les résultats étant les mêmes pour les déterminations photométriques à savoir :

1. le rapport de combinaison Me (I) : ADT (FDT) est de 2 : 1;
2. „ „ „ „ Me (II) : ADT (FDT) „ „ 1 : 1;
3. „ „ „ „ Me (I) : MFATD „ „ 1 : 1;
4. „ „ „ „ Me (II) : MFATD „ „ 1 : 2;

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les déterminations conductométriques que nous avons effectuées et que nous présentons ici contribuent par de nouvelles données à la connaissance de la structure des composés métalliques des ligands étudiés ; ces données sont en concordance avec celles que nous avons

[2] E. Popper, L. Popa, V. Junie et L. Roman, *Rev. Chim. (Bucureşti)*. **11**, 44 (1960).
E. Popper, L. Popa, V. Junie et L. Roman, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.* R.P.R. *Fil. Cluj*, **8**, 269 (1957).
E. Popper, N. Ariton et R. Popa-Crăciuneanu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.* R.P.R. *Fil. Cluj*, **7**, 85 (1956).
E. Popper, L. Popa, V. Junie et L. Roman, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **9**, 300 (1958).
E. Popper, L. Popa, V. Junie et L. Roman, *Rev. Chim. (Bucureşti* **9**, 302 (1958).

[3] L. Roman, E. Florean et P. Marcu, «Noi reactivi organici cu sulf pentru determinarea fotometrică a Bi(III)», în Conferinţa Republicană de Chimie Analitică-Rezumatele Comunicărilor, Constanţa, 24–28 septembre 1969, p. 50.
L. Roman, R. Crăciuneanu et I. Pitea, «Noi metode fotometrice pentrn dozarea Pd(II)», în Conferinţa Republicană de Chimie Analitică-Rezumatele Comunicărilor, Constanţa, 24–28 septembre 1969, p, 52.

[4] E. Popper, L. Roman er P. Marcu, *Talanta*, **11**, 549 (1964).

[5] L. Roman et M. Şerban, «Determinarea fotometrică a Ni(II) cu derivaţi de ditiouree», în Conferinţa Republicană de Chimie Analitică-Rezumatele Comunicărilor, Constanţa, 24–28 septembre 1969, p. 60.

[6] L. Roman, R. Crăciuneanu et E. Popper, *Mikrochim. Acta*, **1968**, 660.

obtenues antérieurement (par de méthodes photométriques, enthalpiques et spectrales). Par ailleurs elles peuvent servir, dans la majorité des cas, au dosage des cations étudiés.

Les titrages conductométriques du Pb(II), Hg(II) et Cd(II) ont été effectués à l'aide d'un conductomètre de type OK. 102-Radelkiess à l'électrode de platine, ayant la forme d'une cloche.

1. *Titrage conductométrique à l'alyldithio-urée (ADT)*

Pour le titrage conductométrique du Pb(II), Hg(II) et Cd (II), on a utilisé des solutions approximativement 10^{-2} m de ces cations (le titre expérimental dans le métal) et des solutions 10^{-1} m de l'alyldithio-urée (dans DMF-alcool). Pour le titrage du Hg(II) il a fallu tamponner la solution avec de l'acétate de sodium (1 ml de solution 10^{-1} m). Il faut noter que, dans les trois cas ci-dessus les déterminations ont été effectuées dans un milieu hydroalcoolique où les précipités qui se forment au cours du titrage se déposent. Les courbes de titrage sont représentées dans les figures 1—3.

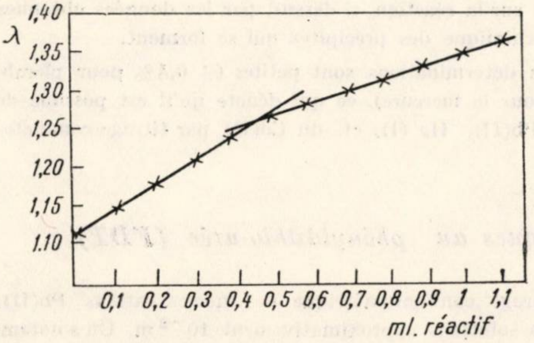


Fig. 1. — Titrage conductométrique du Pb(II) avec alyldithio-urée (ADT).

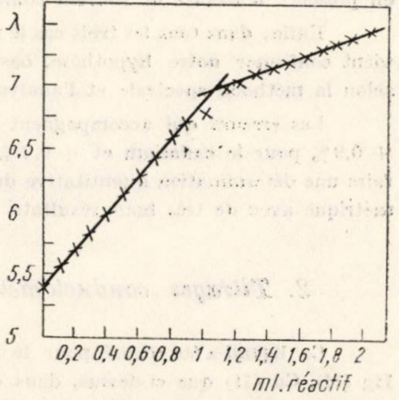


Fig. 2. — Titrage conductométrique du Hg(II) avec alyldithio-urée (ADT).

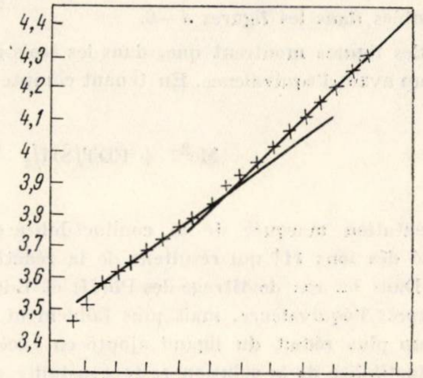


Fig. 3. — Titrage conductométrique du Cd(II) avec alyldithio-urée (ADT).

Ces figures démontrent que dans le cas du Pb(II) et du Hg(II) la conductibilité de la solution augmente aussi bien avant qu'après l'équivalence. Mais cette augmentation est toutefois plus marquée avant l'équivalence ce qui s'explique par la réaction de double échange :

$$Me^{2+} + ADT/SH/_2 \rightarrow MeADT/S-/_2 + 2H^+$$

De cette réaction résultent des ions H^+ avec une mobilité plus grande que celle de cations Me^{2+}(Pb, Hg). Après le point d'équivalence l'augmentation de la conductibilité est plus faible, par suite de l'excès de ligand, bien moins ionisé.

Dans le cas du titrage du Cd(II) avec l'alyldithio-urée (fig. 3), l'augmentation plus accentuée de la conductibilité après le point d'équivalence est difficile à expliquer en tenant compte que dans ce cas a lieu la même réaction de double échange (de précipitation) mentionnée ci-dessus.

Les précipités qui se forment sont solubles au $pH < 6$ et c'est pourquoi on travaille en présence d'acétate de sodium comme tampon.

Enfin, dans tous les trois cas le rapport de combinaison Me : ligand est de 1 : 1, ce qui vient confirmer notre hypothèse, basée sur la réaction ci-dessus, par les données obtenues selon la méthode spectrale et l'analyse chimique des précipités qui se forment.

Les erreurs qui accompagnent les déterminations sont petites (+ 0,4% pour plomb, + 0,9% pour le cadmium et + 0,3% pour le mercure), ce qui dénote qu'il est possible de faire une détermination quantitative du Pb(II), Hg (II) et du Cd(II) par titrage conductométrique avec de très bons résultats.

2. *Titrages conductométriques au phényldithio-urée (FDT)*

Ce ligand a été utilisé pour le titrage conductométrique des mêmes cations Pb(II), Hg (II), Cd (II) que ci-dessus, dans des solutions approximativement 10^{-2} m. On a notamment utilisé des solutions approximativement 10^{-1} m de phényldithio-urée en DMF. Dans les trois cas les déterminations ont été effectuées en présence de l'acétate de sodium 10^{-1} m tampon, et dans un milieu hydroalcoolique. Les courbes de titrage conductométriques sont représentées dans les figures 4–6.

Ces figures montrent que, dans les trois cas, la conductibilité de la solution augmente beaucoup avant l'équivalence. En tenant compte de la réaction de précipitation qui a lieu

$$Me^{2+} + FDT/SH/_2 \quad MeFDT/S-/_2 + 2H^+$$

l'augmentation marquée de la conductibilité de la solution s'explique par la plus grande mobilité des ions H^+ qui résultent de la réaction, comparativement à la mobilité des ions Me^{2+}. Dans les cas de titrage des Pb(II) et Cd(II) la conductibilité de la solution augmente aussi après l'équivalence, mais plus faiblement, ce qui s'explique par le degré d'ionisation beaucoup plus réduit du ligand ajouté en excès. D'ailleurs, en cas de titrage du Hg(II), la conductibilité de la solution reste constante après l'équivalence.

Les figures 4–6 démontrent en plus que le rapport de combinaison métal : ligand reste de 1 : 1 aussi dans ces cas, en concordance avec les déterminations spectrales et l'analyse chimique des précipités qui se forment.

Les erreurs dans ces trois cas sont également réduites (−0,8 % pour le plomb, −0,5 % pour le mercure et −0,2 % pour le cadmium) s'encadrant très bien dans les limites admises pour la méthode conductométrique. C'est pourquoi le titrage conductométrique du Pb(II), Hg(II), Cd(II) avec la phényldithio-urée peut être utilisé pour la détermination quantitative de ces ions avec des meilleurs résultats.

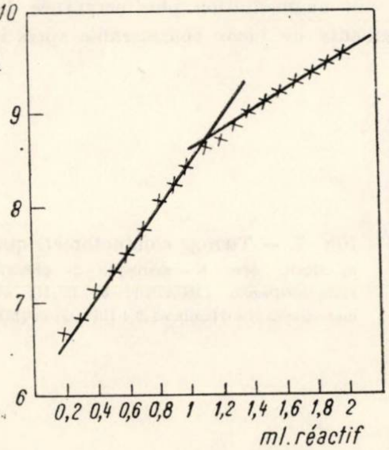


Fig. 4. — Titrage conductométrique du Pb(II) avec phényldithio-urée (FDT).

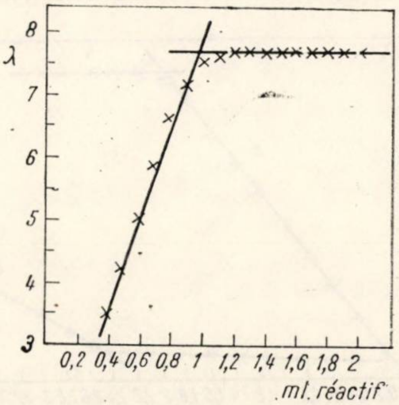


Fig. 5. — Titrage conductométrique du Hg(II) avec phényldithio-urée (FDT).

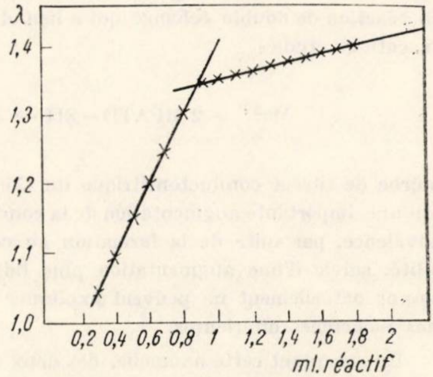


Fig. 6. — Titrage conductométrique du Cd(II) avec phényldithio-urée (FDT).

3. *Titrages conductométriques au 5-mercapto-2-phénylamino-1,3,4-thiodiazole (MFATD)*

Au moyen de ce ligand on a exécuté le titrage conductométrique du Hg(II) et du Cd(II) dans des solutions approximativement de 10^{-2} m (le titrage conductométrique du plomb avec ce ligand a été exécuté et publié antérieurement.[7] On y a utilisé des solutions 10^{-1} m de ligand dissous dans du DMF-alcool. Les courbes de titrage conductométrique des deux cations sont représentées dans la figure 7.

---

[7] E. Popper et I. Pitea, *Farmacia*, 14, 193 (1968).

Ces courbes démontrent une faible augmentation de la conductibilité de la solution jusqu'à l'équivalence, dans le cas du Cd(II), et une augmentation plus accentuée dans le cas du Hg (II). Par contre, la conductibilité augmente de façon considérable après l'équivalence dans le cas du Cd(II) et reste constante dans le cas du Hg(II). Compte tenu de la réaction de double échange qui a lieu et qui se déroule d'une manière analogue pour les deux cations étudiés

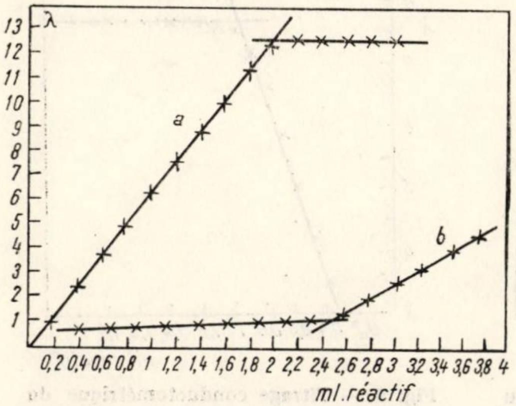


Fig. 7. — Titrage conductométrique de : *a*, Hg(II) avec 5 — mercapto - 2- phénylamino-1,3,4-thiodiazole (MFATD); *b*. Cd(II) avec 5. mercapto-2-phénylamino-1,3,4-thiodiazole (MFATD)

$$Me^{2+} + 2\,MFATD-SH \rightarrow Me\,/MFATD - S-/_{2} + 2H^{+}$$

la courbe de titrage conductométrique du Cd(II) avec ce ligand prend une allure anormale, vu qu'une importante augmentation de la conductibilité de la solution devrait avoir lieu avant l'équivalence, par suite de la formation au cours de la réaction, d'ions H^{+} avec une forte mobilité, suivie d'une augmentation plus faible après l'équivalence. Les données dont nous disposons actuellement ne peuvent expliquer cette anomalie et son élucidation fera l'objet de nos recherches ultérieures.

En exceptant cette anomalie, des deux courbes on peut observer que le rapport de combinaison métal : ligand est de 1 : 2, en concordance avec les autres données dont nous disposons (analyse chimique, données spectrales en IR).

Par ailleurs, les erreurs expérimentales réduites associées à ces titrages (−0,4 % pour le cadmium et + 0,2 % pour le mercure) nous autorisent à recommander ces titrages pour la détermination quantitative du Hg(II) et du Cd(II), vu que les résultats sont très bons.

CONCLUSIONS

Le titrage conductométrique du Pb(II), Hg(II) et Cd(II) avec l'alyldithio-urée, phényldithio-urée et le 5-mercapto-2-phénylamino-1,3,4-thiodiazole présente un double intérêt : théorique et pratique.

Le rapport de combinaison métal : ligand déterminé par la méthode conductométrique concorde très bien avec les résultats obtenus par l'analyse chimique des précipités que ces cations forment avec les ligands étudiés et avec les données spectrales ou photométriques dont nous disposons.

Par ailleurs, les sauts de conductibilité au point d'équivalence sont nets, les erreurs expérimentales petites (inférieures à 1%), ce qui permet l'emploi de ces titrages pour la détermination quantitative de ces cations.

Dans quelques cas les courbes obtenues ont un aspect curieux qui n'affecte nullement la précision des déterminations. Ces anomalies qui ne peuvent être expliquées sur la base des données dont nous disposons seront élucidées par des recherches ultérieures.

Quelques cations lourds comme Ag(I), Cu(II), etc., interfèrent les réactions du Pb(II), Hg(II) et Cd(II) avec des réactifs étudiés. Ces interférences seront étudiées par des recherches ultérieures.

Enfin, les erreurs expérimentales réduites montrent que ces titrages donnent les mêmes bons résultats que les autres méthodes mentionnées dans la littérature (par exemple le dosage du Pb(II) avec l'ion SO_4^{2-}).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 577–583 (1971)

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU SYSTÈME BINAIRE $NiO - TiO_2$

CONST. GH. MACAROVICI
Institut de Chimie, Cluj, 65–103, str. Donath

MARIA ZAHARESCU
Centre de Chimie Physique, Bucarest, 23, str. Dumbrava Roşie

Reçu le 26 octobre 1970

On a étudié le système binaire $NiO-TiO_2$ en utilisant la méthode de la coprécipitation quantitative avec diméthylglyoxime et ammoniaque afin d'obtenir des mélanges oxydiques. Ont été confirmés les résultats expérimentaux ainsi que les prémisses théoriques antérieures, concernant la formation dans ce système d'un seul composé bien défini, notamment le $NiO.TiO_2$. A été mise en évidence la formation du $NiO.TiO_2$ en partant des mélanges coprécipités à des températures beaucoup plus basses (410°) que dans le cas du mélange mécanique des deux oxydes. On a constaté en plus que la présence de l'hydrogel $TiO_2.xH_2O$ joue un rôle de catalyseur dans la décomposition du complexe $Ni\text{-}(C_4H_7N_2O_2)_2$.

La synthèse des oxydes mixtes est réalisée d'habitude d'après l'une des méthodes suivantes[1] :

a) la réaction, à haute température, entre les oxydes métalliques, ou bien entre les oxydes métalliques et les carbonates des métaux étudiés ;

b) la pyrolyse des produits résultés de la coprécipitation des ions métalliques respectifs sous forme d'hydroxydes, d'oxalates ou d'autres sels organiques.

c) l'obtention de combinaisons complexes mixtes, convenablement choisies et leur pyrolyse.

Les études de spécialité recommandent des méthodes d'obtention des oxydes mixtes du système $NiO-TiO_2$, et notamment du $NiO.TiO_2$ suivant les deux premières catégories mentionnées ci-dessus.

Ainsi, certains auteurs ont obtenu le $NiO.TiO_2$ par le frittage des mélanges NiO et TiO_2, *p. a.* bien homogénéisés par des moyens mécaniques.[2-4]

---

[1] J. Paris et R. Paris, *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 1138.

[2] N. P. Keier, I. S. Sazonova, I. L. Mihailova et T. V. Belosudtseva, *Kinetika i Kataliz*, **7**, 920 (1966).

[3] I. A. Novokatski et L. M. Lenev, *Izvest.V.U.Z.M.V.O. S.S.S.R., Tsvetn. Met.*, **8**, 68 (1965).

[4] A.N.Golubenko et T.N.Rezukhina, *Zhur. fiz. Khim.*, **39**, 1519 (1965).

Heller et ses coll.[5] ont utilisé comme matières premières du NiO et du TiO_2 de pureté spectrale — obtenus par décomposition thermique du $NiC_2O_4.2H_2O$ et du $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2.H_2O$ — traités thermiquement pendant 48 heures à 1150° et 24 heures à 1300° dans un creuset en platine. L'analyse aux rayons X de l'échantillon, lentement refroidi jusqu'à la température ambiante, a indiqué la présence d'une seule phase : $NiO.TiO_2$.

Parmi les méthodes de la deuxième catégorie il faut mentionner la méthode de coprécipitation homogène de l'hydrogel $TiO_2.xH_2O$ et $Ni(OH)_2$, recommandée par Shirasahi[6] pour l'obtention d'un $NiO.TiO_2$ ayant des propriétés catalytiques, ainsi que celle proposée par Rassudova et ses coll.[7,8] pour l'obtention des pigments de $NiO.TiO_2$.

Dans ce dernier cas on emploie comme matières premières le $TiO_2.xH_2O$, sulfate ou bien carbonate de Ni, chimiquement purs, ainsi que le carbonate de natrium, utilisé comme agent de précipitation. L'analyse thermique différentielle des échantillons de $NiO.TiO_2$ précipité a mis en évidence la formation du $NiO.TiO_2$ à partir de 752,4°.

La présente étude a pour but de mettre au point une méthode d'obtention des mélanges oxydiques du système $NiO-TiO_2$ par coprécipitation quantitative.

Cette méthode a été choisie du fait que la coprécipitation offre la possibilité d'obtenir des mélanges dans n'importe quelle proportion, tandis que la méthode d'obtention de combinaisons complexes, qui réalise l'homogénéisation à une échelle moléculaire, est quantitative seulement pour certains rapports stœchiométriques bien déterminés des composants.

MODE DE TRAVAIL

On a utilisé des solutions de nitrate de nickel et de tétrachlorure de titane, de concentration 1 m, et comme agent de précipitation une solution alcoolique à 1 % de diméthylglyoxime en présence d'une solution d'ammoniaque 1 m.

L'utilisation de la diméthylglyoxime comme agent de précipitation a été imposée par le fait qu'aucun des réactifs usuels comme l'ammoniaque, le carbonate d'ammonium, l'hexaméthylènetétramine, etc. ne précipitent pas quantitativement le Ni^{2+}. L'addition d'ammoniaque a été nécessaire pour obtenir un médium faiblement ammoniacal, indispensable à la formation du complexe $Ni-(C_4H_7N_2O_2)_2$, ainsi qu'à la précipitation simultanée du Ti^{4+} sous forme de $TiO_2.xH_2O$.

Les solutions de nitrate de nickel et de tétrachlorure de titane ont été mélangées dans une proportion déterminée, chauffées jusqu'au point d'ébullition en agitant continuellement ; on a ajouté ensuite la solution de diméthylglyoxime et à la fin, l'ammoniaque goutte à goutte. Par ce système les conditions de précipitation simultanée des deux ions ont été accomplies.

---

[5] G. S. Heller, J. J. Stickler et S. Kern, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1033 (1963).

[6] T. Shirasahi, M. Okada et K. Morikawa, *Kagyo Kagaku Zasshi*, **68**, 593 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, 10737h.

[7] N. S. Rassudova, A. I. Terekova et G. N. Lilo, *Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenenye*, **1963**, 25.

[8] N. S. Rassudova, J. S. Strlitsov et N. A. Aleksandrova, *Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenenye*, **1963**, 27.

La précipitation totale a été vérifiée dans la solution filtrée, en utilisant la réaction du Ti^{4+} avec de l'eau oxygénée, en présence de l'acide sulfurique, ainsi que la réaction du Ni^{2+} avec diméthylglyoxime, pour leur identification.

Le précipité de couleur rose obtenu a été filtré, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition totale du Cl^- et séché dans une étuve à 100°.

Sur le produit obtenu après séchage, on a effectué l'analyse thermique différentielle à une vitesse de 5°/m, jusqu'à 1000°, en utilisant un appareil Erdey-Paulik.

Après avoir subi l'analyse thermique décrite ci-dessus, le même échantillon a été analysé chimiquement, par rayons X, par microscopie optique, ainsi que par analyse spectroscopique en infrarouge.

L'analyse chimique a été effectuée par désagrégation du mélange d'oxydes avec du pyrosulfate de potasse dans un creuset en platine, la dissolution de la fonte dans l'acide chlorhydrique 1: 1, le dosage de l'ion Ni^{2+}, en utilisant une solution de complexon III, ayant comme indicateur le murexide, et de l'ion Ti^{4+} par voie colorimétrique tout en utilisant sa réaction avec de l'eau oxygénée, en présence de l'acide sulfurique.

L'analyse par rayons X, en utilisant la radiation Cu_{K_α}, a été réalisée par la méthode Debye-Scherrer à l'aide d'un appareil TUR M-60.

L'analyse microscopique a été exécutée sur des poudres à l'aide du microscope pour recherches IOR, type MC-1.

L'analyse spectroscopique en IR a été effectuée moyennant un appareil Zeiss, type UR-10, dans l'intervalle de 4000 à 400 cm^{-1} pour les matériaux non cuits et dans l'intervalle 1000–400 cm^{-1} pour les matériaux traités thermiquement.

RÉSULTATS OBTENUS

La composition oxydique des masses coprécipitées dans le cadre de cet ouvrage est présentée dans le tableau 1.

Les analyses röntgénographique, spectroscopique en IR et la microscopie optique des échantillons, ayant subi le traitement thermique à

Tableau 1

Composition oxydique des masses coprécipitées du système NiO – TiO₂ et les phases obtenues par traitement thermique à 1000°

Nº crt.	Composition oxydique %		Température traitement thermique °C	Phases identifiées
	NiO	TiO_2		
1	100,00	—	1000	NiO
2	91,14	8,86	1000	$NiO + NiO.TiO_2$
3	80,05	19,92	1000	
4	70,15	29,80	1000	
5	60,24	39,76	1000	
6	49,96	50,03	1000	
7	48,63	51,36	1000	$NiO.TiO_2$
8	40,03	59,95	1000	$NiO.TiO_2 + TiO_2$ (rutile)
9	30,05	69,95	1000	
10	20,00	80,00	1000	
11	9,98	90,01	1000	
12	—	100,00	1000	TiO_2 (rutile)

1000°, sans être maintenus à la température maximum dans des conditions isothermes, ont indiqué la réaction totale entre les oxydes et l'obtention de produits de réaction bien cristallisés, ce qui démontre une haute réactivité des matériaux obtenus par coprécipitation.

Les résultats expérimentaux, ainsi que les considérations théoriques antérieures, [9-11] concernant la formation d'un seul composé défini dans le système, notamment le $NiO.TiO_2$, correspondant au rapport équimoléculaire entre les oxydes, ont été confirmés. Tous les autres rapports représentent des mélanges de ce composé avec NiO, ou bien avec le TiO_2 (rutile) (tableau 1).

La composition chimique du $NiO.TiO_2$ obtenue par coprécipitation et calcination est de : 48,63 % NiO et 51,36 % TiO_2, la composition calculée étant de : 48,31 % NiO et 51,69 % TiO_2.

Le $NiO.TiO_2$ a l'aspect d'une poudre cristalline de couleur jaune intense, constituée de cristaux d'environ 1—2 μ, ayant une forme rhomboédrique.

Dans la figure 1 est présenté le diagramme Röntgen du $NiO.TiO_2$, ainsi que celui du TiO_2 (rutile) et NiO, figurés pour la comparaison. Les lignes de diffraction calculées sont identiques aux lignes présentées dans la littérature de référence. [12]

Les spectres en IR des $NiO.TiO_2$, TiO_2 (rutile) et NiO sont représentés dans la figure 2. L'allure du spectre du $NiO.TiO_2$ est caractéristique des structures du type ilménite [13] et comporte deux bandes situées à 460 et 560 cm^{-1}, ainsi qu'un palier à 685 cm^{-1}. Les bandes d'absorption caractéristiques du rutile sont à 415 et 525 cm^{-1}, pendant que le NiO est caractérisé par une bande intense à 435 cm^{-1} et deux paliers à 480 et 565 cm^{-1}.

ANALYSE THERMIQUE

Les courbes d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle des mélanges oxydiques coprécipités dans le système décrit ci-dessus sont représentés dans les figures 3—6.

Formation du TiO_2. La courbe d'analyse thermodifférentielle du $TiO_2.xH_2O$ (figure 3) présente un effet endothermique prononcé à 200° — correspondant à une importante perte de masse — provoquée par la déshydratation de l'hydrogel et suivi par un autre effet exothermique moins important à 320°, attribué à la cristallisation du TiO_2. Les analyses röntgénographiques de l'hydrogel cristallisé pendant deux heures à 400° ont indiqué que, à la température de l'effet exothermique, la cristallisa-

---

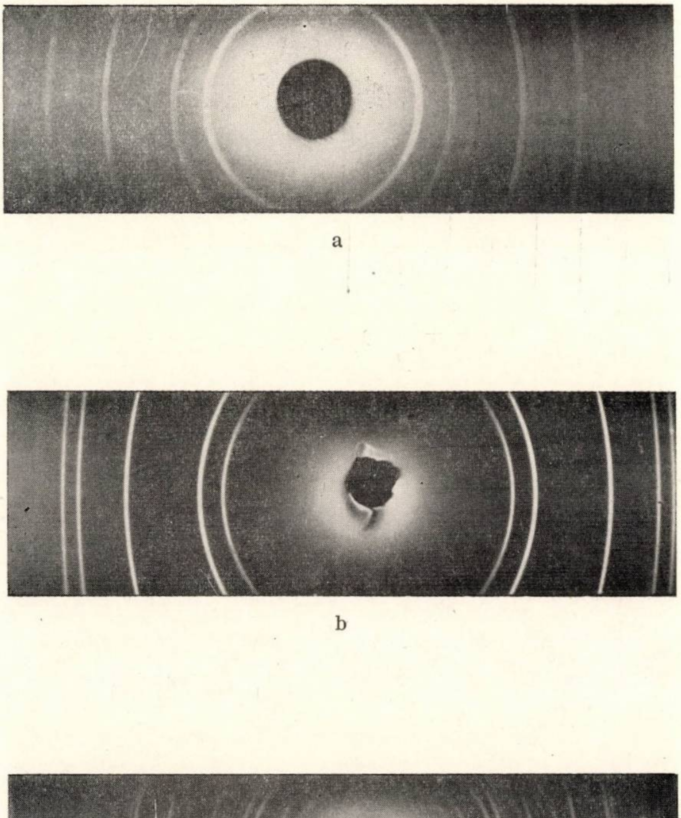
[9] A. Otsuka, *Bull. Fac. Eng. Yokohama, Nat. Univ.*, **11**, 15 (1962); *Chem. Abstr.*, **60**, 13449h.

[10] R. K. Datta et R. Roy, *Z. Krist.*, **121**, 410 (1965).

[11] Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 2196.

[12] Inorganic Index to the Powder Diffraction File, ASTM, Philadelphia, 1967, 17—617.

[13] H. Moenke, « Mineralspektren », Berlin, 1962, 2.12.



a

b

c

Fig. 1. — Diagrammes Röntgen des composés définis du système $NiO-TiO_2$.

a, TiO_2 (rutile); *b*, NiO; *c*, $NiO.TiO_2$.

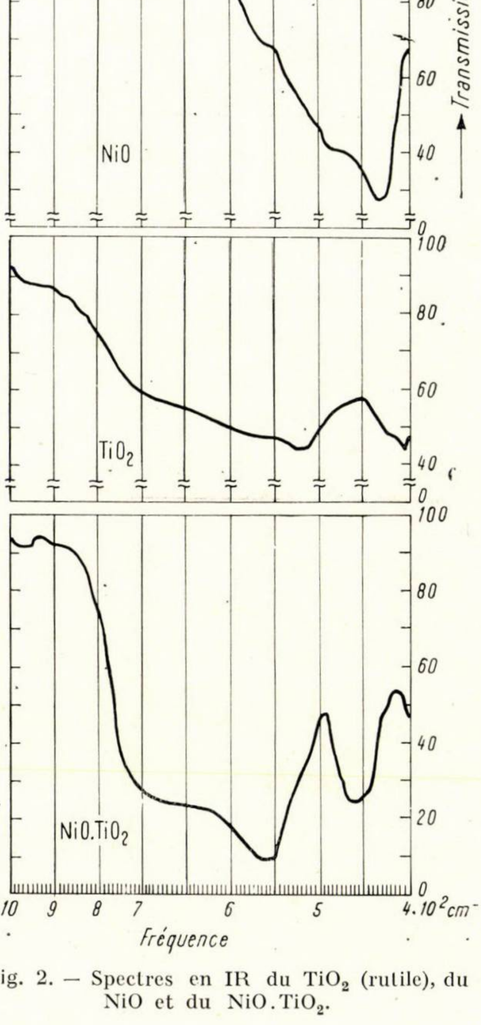


Fig. 2. — Spectres en IR du TiO_2 (rutile), du NiO et du $NiO.TiO_2$.

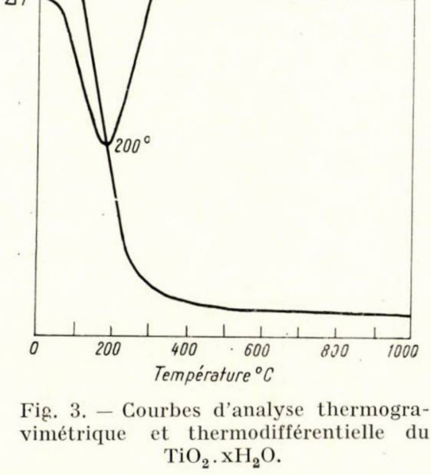


Fig. 3. — Courbes d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du $TiO_2.xH_2O$.

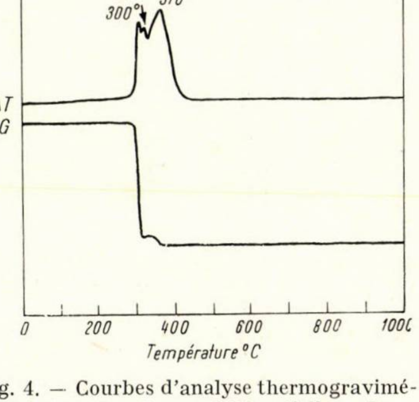


Fig. 4. — Courbes d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du $Ni\text{-}(C_4H_7N_2O_2)_2$.

tion a lieu en obtenant la modification structurale anatase. Les röntgénogrammes de l'hydrogel cristallisé à des températures supérieures ont indiqué la présence de la même modification structurale jusqu'à 800°, après laquelle le TiO_2 a été retrouvé sous forme de rutile.

Formation du NiO. Les courbes d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du complexe $Ni\text{-}(C_4H_7N_2O_2)_2$ sont présentées dans la figure 4. En mettant en corrélation le nombre et la température d'apparition des effets thermiques aux variations du poids correspondant, on a établi que l'effet exothermique à 300° est provoqué par la décomposition et la combustion de la partie organique du complexe $Ni\text{-}(C_4H_7N_2O_2)_2$. Simultanément a lieu l'oxydation presque intégrale du Ni métallique résulté de la décomposition, en NiO. L'oxydation complète du Ni en NiO se produit à 345°, ce qui est mis en évidence par l'apparition d'un deuxième effet exothermique dans la courbe ΔT, ainsi que par une augmentation du poids correspondant — la courbe TG — ; l'effet à 370° est dû à la combustion des résidus de C résultés de la décomposition du complexe et restés incomplètement brûlés pendant le processus à 300°.

Formation du NiO.TiO_2. Les courbes d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du mélange coprécipité correspondant au NiO.TiO_2 sont présentées dans la figure 5. On constate que, dans ce cas aussi, l'effet à 300° est provoqué par la décomposition et la combustion de la partie organique du complexe $Ni\text{-}(C_4H_7N_2O_2)_2$, phénomène accompagné par l'oxydation intégrale du Ni en NiO. L'effet exothermique à 370° est attribué à la combustion de C resté incomplètement brûlé pendant le processus à 300°, pendant que l'effet à 410°—surposé à l'effet précédent — est dû à la réaction de formation du NiO.TiO_2. Dans ce cas il est intéressant à remarquer l'apparition d'un effet exothermique à 280°, associé à une perte sensible de masse.

En comparant les courbes d'analyse thermodifférentielle des autres mélanges coprécipités (figure 6) on constate que cet effet apparaît toujours lorsque la concentration en NiO varie entre 30 et 70%.

L'apparition de l'effet exothermique à 280° pourrait être expliquée en admettant qu'une partie du complexe $Ni\text{-}(C_4H_7N_2O_2)_2$ est absorbée sur la surface de l'hydrogel $TiO_2.xH_2O$, où il se trouve dans un état très avancé de dispersion. La quantité absorbée se décompose, par conséquent, à une température plus basse (280°), pendant que la quantité principale, qui n'a pas été absorbée, se décompose à la température de 300°.

Cette hypothèse est aussi soutenue par les résultats des analyses des échantillons contenant 10 et 20% NiO, qui se décomposent aussi à des températures inférieures à 300°, mais dans une seule étape. On peut admettre en effet que la concentration en Ni étant faible, le complexe Ni-$(C_4H_7N_2O_2)_2$ a été complètement absorbé, se trouvant dans un état avancé de dispersion et réactivité.

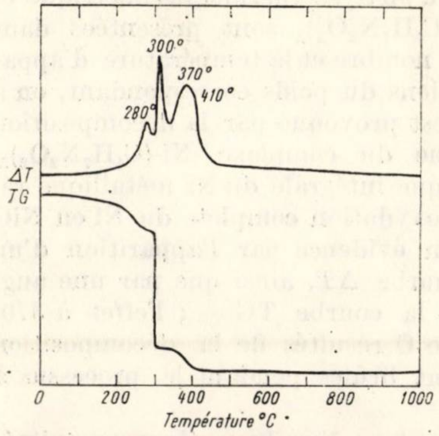


Fig. 5. — Courbes d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle du mélange coprécipité correspondant au NiO.TiO_2.

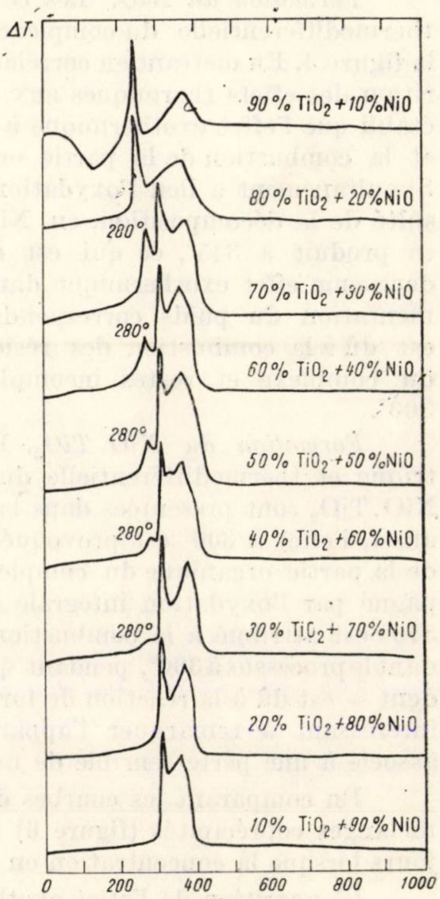


Fig. 6. — Courbes d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle des mélanges coprécipités du système binaire NiO—TiO_2.

On constate aussi que l'intensité de l'effet qui a lieu à 280° décroît en même temps que la concentration de l'hydrogel, représentant par conséquent une caractéristique de la présence de ce dernier composant dans le mélange.

On pourrait conclure, par conséquent, que le $TiO_2 . xH_2O$ agit, par une activité de surface, comme catalyseur de décomposition du complexe Ni-$(C_4H_7N_2O_2)_2$.

CONCLUSIONS

1. On a élaboré une méthode d'obtention des mélanges oxydiques du système $NiO-TiO_2$, par coprécipitation quantitative avec du diméthylglyoxime et de l'ammoniaque.

2. Ont été confirmés les résultats expérimentaux, ainsi que les considérations théoriques antérieures, concernant la formation dans le système d'un seul composé défini — le $NiO.TiO_2$.

3. On a mis en évidence le fait que la réaction de formation du $NiO.TiO_2$, par coprécipitation, a lieu à une température beaucoup plus basse (410°) que dans le cas du mélange mécanique des oxydes respectifs.

4. On a constaté que l'hydrogel $TiO_2.xH_2O$ joue un rôle de catalyseur dans le processus de décomposition du complexe $Ni\text{-}(C_4H_7N_2O_2)_2$.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 577–583 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 585–595 (1971)

GREFFAGE MÉCANO-CHIMIQUE DES POLYOXYMÉTHYLÈNES. III [1]

ÉTUDE DE LA DESTRUCTION MÉCANO-CHIMIQUE DU DELRIN-500

CR. SIMIONESCU, AMALIA CRUSOS et D. FELDMAN

Institut de Chimie Macromoléculaire «P. Poni», Jassy, 41 A, Aleea Gr. Ghica Vodă

Reçu le 30 octobre 1970

Les auteurs ont étudié la mécano-destruction du Delrin-500. Les résultats expérimentaux montrent que le broyage prolongé des polyoxyméthylènes provoque la modification de la longueur des chaînes. L'étude aux rayons X révèle que la mécano-destruction élimine peu à peu la cristallinité. L'analyse thermogravimétrique prouve qu'elle diminue la thermostabilité et augmente la vitesse de thermodécomposition. Le mécanisme de la destruction des polyoxymethylènes dans les broyeurs vibrateurs est radicalaire. En considérant comparativement le comportement à la destruction mécanique du Delrin 150 par rapport au Delrin 500 on remarque la résistance plus élevée du premier produit.

I. INTRODUCTION

Dans des notes antérieures [1,2] nous avons présenté des résultats concernant la destruction et le greffage mécano-chimique du Delrin-150 (D-150). Nos recherches sur le comportement par le broyage vibratoire des polyoxyméthylènes s'étendent aussi au Delrin-500 (D-500).

En comparant les indices physico-mécaniques de ces deux sortes de Delrin (tableau 1), on remarque une différence nette en ce qui concerne la résistance aux chocs. A la température de −40°, le D-150 possède une résistance aux chocs de 9,75 kgf/cm², tandis que le D-500 en a une seulement de 6,50 kgf/cm². Ces deux valeurs augmentent en fonction de la température et à 22,7° arrivent à 12,5 kgf/cm² pour le D-150 et respectivement 7,6 kgf/cm² pour le D-500.

Du fait que la sollicitation principale dans les processus de destruction mécanique par broyage vibratoire est de « choc », de « coup », nous avons trouvé non sans intérêt l'étude du comportement de ces deux polymères sous cet aspect.

---

[1] IIe partie : Cr. Simionescu, D. Feldman et A. Crusos, *Bull. Soc. chim., France*, **1968**, 1525.

[2] A. Cruosos, D. Feldman et Cr. Simionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1489 (1968).

II. DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Pour les expérimentations on a utilisé du D-500 fourni par Du Pont de Nemours,[3] dont on a écarté préalablement les stabilisateurs à deux étapes : le polymère sous forme de granules (2–2,5 mm) a été dissous en diméthylformamide à 145–150° et reprécipité de la solution, filtré et séché à 60° ;[4] la poudre du polymère obtenue (0,2–0,8 mm) a été soumise à des extractions successives en Soxhlet, pendant 12 heures avec du chloroforme, du méthanol et de l'acétone, selon la méthode indiquée par Schröder et Hagen.[4,5] Le séchage final du produit a été perfectionné sous vide avec du pentoxyde de phosphore.

La destruction mécano-chimique a été effectuée dans un vibrateur du type LS-60 (Veb Kefama-Katzhütte) avec des vases en acier inoxydable V_2A ayant une capacité de 4 litres, munis d'un manteau pour la thermostabilité et de soupapes pour l'évacuation des gaz. On a utilisé comme corps de broyage des boulets confectionnés en acier V_2A au diamètre de 20 mm.

Pour réaliser une destruction optimale on a imposé les conditions mécaniques suivantes : le rapport de remplissage 0,4 %, l'amplitude des oscillations 2 mm et le nombre de tours 1450 tours/mn.

Le broyage vibratoire a été réalisé en milieu d'oxygène, d'azote, de monoxyde d'azote (NO) et d'air à 16 ± 2°.

La durée de l'action mécano-chimique a varié de 24 à 96 heures.

Les effets ont été mis en évidence par la détermination quantitative du produit micromoléculaire résulté (l'aldéhyde formique), la baisse en poids moléculaire du polymère et la modification structurale subie, en employant les méthodes spectrophotométrique, thermogravimétrique et röntgénographique.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons prouvé que pendant le broyage vibratoire des polyoxyméthylènes a lieu la rupture des chaînes macromoléculaires et l'apparition des groupes finals radicaliques.[1] Ceux-ci déterminent la libération progressive du formaldéhyde conformément au mécanisme :

$$1)\ \sim -CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O\sim \xrightarrow[\text{mécano-chimique}]{\text{destruction}}$$

$$2)\ \sim -CH_2-O-CH_2-O-\dot{C}H_2- + \cdot O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2\sim$$

$$3)\ \sim -CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-\dot{C}H_2 \longrightarrow \sim CH_2-O-CH_2- -O\cdot- + CH_2O$$

Le formaldéhyde dégagé a été dosé photocolorimétriquement (Photocolorimètre FKM) par la réaction avec de l'acide chromotropique.[6] De même, l'existence du formaldéhyde en milieu de broyage a été confirmée aussi par chromatographie de gaz (Appareil Simens L-400 avec un détecteur de flamme et gaz porteur d'argon avec une vitesse de 40 ml/mn). On a utilisé une colonne avec l'apiezon L à la température de 120°. La chromatographie de gaz n'a pas signalé la présence d'autres produits en milieu de broyage. Les données de l'analyse spectrophotométrique sur la quantité de formaldéhyde résultée coïncident avec les données obtenues par chromatographie. Sur la figure 1 on représente la variation du formaldéhyde en fonction de la durée et de la nature du milieu de réaction.

---

[3] Du Pont de Nemours, «Le Delrin, le moulage de la résine acétal Delrin», Du Pont de Nemours International S. A. Genève, 1960, p. 11.

[4] S. Iwabuchi, V. Jaccks et W. Kern, *Makromol. Chem.*, **100**, 276 (1967).

[5] E. Schröder, E. Hagen et M. Helmstedt, *Plaste u Kautschuk*, **8**, 560 (1967).

[6] E. Sawicki, T. R. Hauser et Mc. Pherson, *Analyt. Chem.*, **34**, 1460 (1962).

Dans les processus de destruction mécano-chimique une grande importance revient à la nature du gaz des tambours de broyage. Son influence a été suivie en effectuant le broyage en milieu inerte (azote purifié) et en milieu actif (air, oxygène).

La présence de l'oxygène dans le milieu suppose l'accroissement de l'effet de destruction du polymère par une attaque oxydative de la chaîne macromoléculaire. Pourtant, comme il résulte de la figure 1, la quantité de monomère dégagée est plus diminuée en air et oxygène.

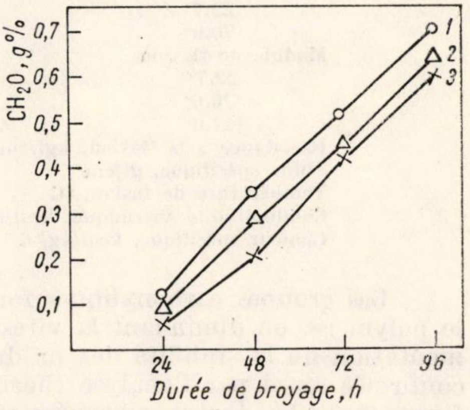


Fig. 1. — Variation de la quantité d'aldéhyde formique obtenue par destruction en fonction de la durée et du milieu de broyage. *1*, en milieu d'azote; *2*, en air; *3*, en oxygène.

Cette diminution de la vitesse pour la libération du formaldéhyde peut être expliquée en accord avec les travaux de C. A. Dudina et ses collaborateurs et W. C. Kern et ses collaborateurs [7,8] par l'interaction de l'oxygène avec les macroradicaux résultés à la destruction, La réaction détermine l'apparition de certains groupes finals carbonyliques, plus stables, conformément au mécanisme :

1) formation d'un radical peroxydique :

$$\sim -CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2^{\cdot}- + O_2 \longrightarrow$$
$$\sim -CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-OO.$$

2) décomposition du radical peroxydique :

$$\sim -CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-OO. \longrightarrow \sim CH_2-O-CH_2-O-$$
$$-CH_2-O-CHO + \cdot OH$$

---

[7] C. A. Dudina, L. V. Karmilov, E. N. Tryapitsina et N. S. Enikolopyan, *J. Polymer Sci.*, Part C, **16**, 2277 (1967).

[8] H. Pennewiss, V. Jaacks et W. Kern, *Makromol. Chem.*, **100**, 271 (1967).

Tableau 1

Caractéristiques physico-mécaniques du Delrin 500 et 150

Propriétés	D-500	D-150
Résistance aux chocs, kgf/cm²		
−40,0°	6,5	9,75
22,7°	7,6	12,5
Allongement de rupture %		
−55°	13	38
22,7°	15	75
70,9°	330	460
Résistance sous charge de traction		
−55°		1300
22,7°		705
70,9°		525
Module de flexion		
22,7°		28800
76,6°		13850
121,0°		6300
Résistance à la flexion, kgf/cm²		990
Poids spécifique, gf/cm³		1,425
Température de fusion, °C		175−181
Conductibilité thermique, kcal/m²/h/°C		0,1985
Chaleur spécifique, kcal/kg/°C		0,35

Les groupes carbonyliques formés aux bouts des chaînes protègent le polymère, en diminuant la vitesse de libération du monomère. L'augmentation de la stabilité des produits dégradés en milieu d'oxygène est confirmée aussi par l'analyse thermogravimétrique. On remarque sur la figure 9 que les épreuves broyées en oxygène sont plus stables thermiquement que celles qui ont subi l'action mécano-chimique en milieu d'azote.

L'influence du milieu de broyage sur l'efficacité de la destruction ressort également de la détermination de la variation du poids moléculaire moyen et de la limite de destruction. On a utilisé dans ce but des solutions en *para*-chlore-phénol avec 2 %—α-pinènes à 60° ; le calcul pour le $\overline{Mn}$ a été effectué avec la relation suivante indiquée en littérature [9−11] :

$$[\eta] = 2{,}75 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{Mn}^{0{,}8}$$

La viscosité a été déterminée en utilisant la relation Schulz-Blasche[12] :

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp/c}}{1 + k'\eta_{sp}}$$

au cas où l'on considère, pour ce système $k' = 0{,}23$ [10,11].

[9] W. Thümmler et G. Häntzsch, *Plaste u Kautschuk* **14**, 881 (1967).

[10] J. Mayer, *Makromol. Chem.*, **82**, 169 (1965).

[11] W. Thümmler, *Plaste u Kautschuk*, **10**, 582 (1965).

[12] G. V. Schultz et F. Blasche, *J. prakt. Chemie*, **158**, 130 (1941).

Sur la figure 2 on représente la variation du poids moléculaire à différents durées et milieux de réaction. On remarque que la limite de destruction est moindre en présence des accepteurs radicaux (oxygène et monoxyde d'azote). Ceux-ci réagissent avec les fragments actifs de destruction en se fixant aux bouts et en empêchant le processus de recombinaison. La plus intense activité est manifestée par l'oxyde d'azote.

La réaction du monoxyde d'azote avec les fragments actifs de destruction mène à la formation de certains composés du type POM-NO. Ces modifications chimiques sont attestées par les données spectrophotométriques présentées sur la figure 3. La bande caractéristique du groupe NO (1630 cm^{-1}) est absente à la courbe *1* (D-500 original) mais elle est présente sur les courbes *2*, *3*, *4* provenues du D-500 broyé entre 48 et 96 heures. On remarque l'accroissement progressif de la bande pour le NO lié chimiquement en fonction de la durée du processus mécano-destructif.

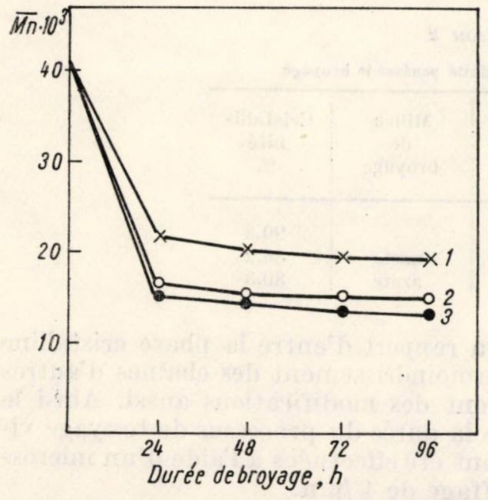


Fig. 2. — Variation du poids moléculaire en fonction de la durée et du milieu de broyage.

1, D-500 dégradé en milieu d'azote ; *2*, D-500 dégradé en milieu d'air ; *3*, D-500 dégradé en milieu d'oxygène.

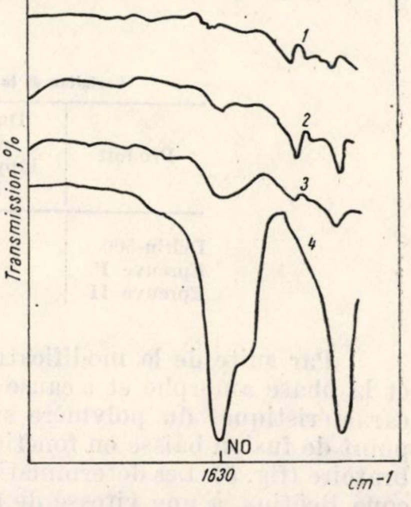


Fig. 3. — Spectres en infrarouge du D-500 et des produits soumis au broyage pendant 48 h (*2*), 72 h (*3*) et 96 h (*4*) en milieu de NO.

Pour éviter les erreurs qui pourraient découler du NO absorbé ou adsorbé, mais sans être lié chimiquement les épreuves broyées ont été dégazées en courant d'air pendant 25 heures et puis *in vacuum* (50 mm col. Hg), encore 12 heures [12,13]. L'absence de la bande de 1877 cm^{-1} caractéristique du NO gazeux atteste que les épeuves ne contiennent pas du NO qui n'ait pas subi la réaction.[14]

[13] R. Eckert, T. Maykrantz et R. Salloum, *Polymer Letters*, **6**, 253 (1968).

[14] H. Grohn, K. Bischof, M. Losche et K. Mockel, *Plaste u Kautschuk*, **8**, 593 (1961).

Les polyoxyméthylènes sont des polymères avec une haute cristallinité. Dans certaines conditions de synthèse on obtient des produits qui sont en proportion de plus de 95 % cristallins, en présentant des modifications cristallines autant dans le système hexagonal que dans celui orthorombique.[15,19] L'influence du processus mécano-destructif sur l'édifice cristallin du polymère a été suivie par röntgénographie. Les déterminations ont été effectuées avec un diffractomètre TUR-60, en utilisant la radiation CuKα. et le filtre de Nickel. Sur la figure 4 qui représente les diffractogrammes des produits initiaux et dégradés on remarque qu'au fur et à mesure que la durée de broyage croît, la phase cristalline se modifie aussi en enregistrant une diminution. Les calculs effectués prouvent qu'après 72 heures de broyage la cristallinité baisse de 90,8 % à 88,2 % et après 96 heures à 80,3 % (tableau 2).

Tableau 2

Variation de la cristallinité pendant le broyage

Produit	Durée de broyage, h	Milieu de broyage	Cristallinité %
Delrin-500	0	—	90,8
Epreuve I	72	azote	88,2
Epreuve II	96	azote	80,3

Par suite de la modification du rapport d'entre la phase cristalline et la phase amorphe et à cause de l'amoindrissement des chaînes d'autres caractéristiques du polymère subissent des modifications aussi. Ainsi le point de fusion baisse en fonction de la durée du processus de broyage vibratoire (fig. 5). Les déterminations ont été effectuées à l'aide d'un microscope Boëtius, à une vitesse de chauffage de 4°/mn.

La thermostabilité des polymères oxyméthyléniques est influencée par deux facteurs principaux : l'agrandissement du poids moléculaire et la nature des groupes finals [20-23]. Dans les processus mécano-chimiques ce sont ces deux caractéristiques surtout qui subissent d'importantes modifications ce qui évidemment aura des répercussions sur la stabilité des produits dégradés.

Les données de l'analyse thermogravimétrique établies à l'aide de l'appareil Paulik-Paulik-Erdey-MOM-Budapeste mettent en évidence l'abaissement de la thermostabilité à mesure que la durée du broyage croît autant en milieu d'azote qu'en milieu d'accepteurs des radicaux (oxygène et mono-oxyde d'azote). On remarque sur les figures 6—8 que,

[15] N. Brown, *J. Macromol. Sci.* (Chem), $\mathbf{A}_1$ **(2)**, 209 (1967).
[16] P. Corradini, *J. Macromol. Sci.* (Chem), $\mathbf{A}_1$ **(2)**, 301 (1967).
[17] K. O. Leary et P. Geil, *Makromol. Chem.*, **118**, 77 (1968).
[18] H. Geil, *J. Makromol. Sci.* (Chem) $\mathbf{A}_1$ **(2)**, 325 (1967).
[19] M. Jaffe et B. Wunderlich, *Kolloid Z.*, **216**, 203 (1967).
[20] N. Grassie et R. S. Roche, *Makromol. Chem.*, **112**, 16 (1968).
[21] J. Sedlařc et M. Kucera, *Makromol. Chem.*, **102**, 245 (1967).
[22] W. Kern et H. Cherdron, *Makromol. Chem.*, **101**, (1960).
[23] H. Cherdron, L. Hohr et W. Kern, *Makromol. Chem.*, **52**, 48 (1962).

tandis que D-500 est stable jusqu'à 200°, à une température inférieure le polymère dégradé se décompose d'une manière prononcée. En même temps la vitesse de thermodécomposition croît avec la durée du broyage ce qui prouve l'effet de l'action mécano-destructive sur la thermostabilité.

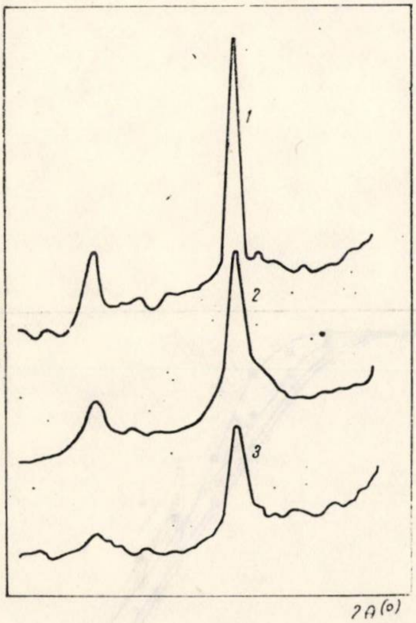


Fig. 4. — Spectres de diffraction aux rayons X du D-500 (*1*) et des produits soumis au broyage pendant 72 h (*2*) et 96 h (*3*).

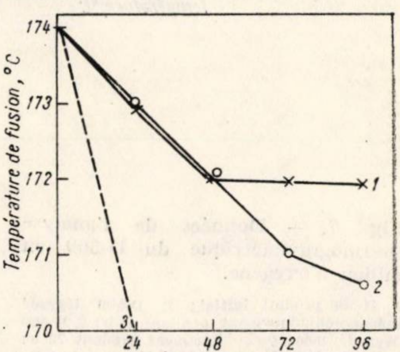


Fig. 5. — Variation de la température de fusion du D-500 en fonction de la durée et du milieu de broyage.

1, en milieu d'azote ; *2*, en milieu de d'oxygène ; *3*, en milieu de NO se décompose petit à petit sans fusion.

Les résultats présentés sur la figure 9 indiquent comparativement la stabilité thermique en fonction de la nature du milieu de broyage. Ils montrent une différence prononcée entre les épreuves. On remarque que les produits broyés en milieu d'oxygène ont une vitesse de destruction thermique moindre par rapport aux produits qui ont subi le broyage en milieu d'azote. Ce comportement comme on l'a déjà prouvé peut être déterminé par des réactions chimiques adjacentes au processus mécano-destructif.

Les broyages en milieu de monoxyde d'azote augmentent considérablement la vitesse de décomposition thermique (fig. 8). Il est possible que l'oxyde d'azote réagisse avec des traces d'oxygène et d'eau du milieu de réaction en menant à la formation des acides (HNO_2 et HNO_3). Les acides formés agissent sur les chaînes macromoléculaires en déterminant une dégradation par acidolyse [23,24]. En négligeant la possibilité d'une lyse des groupes finals estériques, les observations mentionnées peuvent être

---

[24] J. Mejzlik, *Makromol. Chem.*, **59**, 184 (1963).

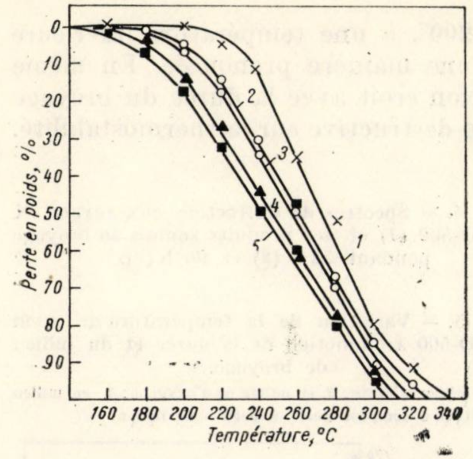


Fig. 6. — Données de l'analyse thermogravimétrique du D-500 en milieu d'azote.

1, D-500 produit initial; *2*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 24 h; *3*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 48 h; *4*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 72 h; *5*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 96 h.

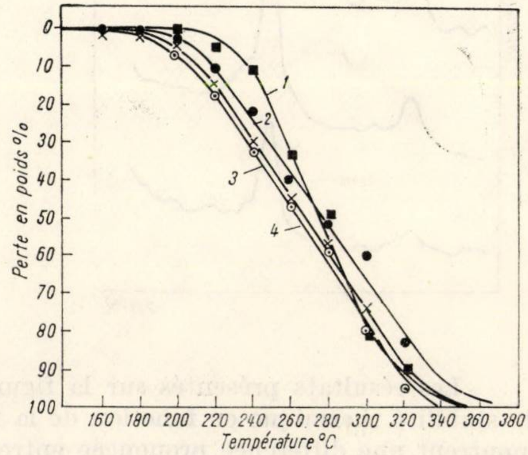


Fig. 7. — Données de l'analyse thermogravimétrique du D-500 en milieu d'oxygène.

1, D-500 produit initial; *2*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 48 h; *3*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 72 h; *4*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 96 h.

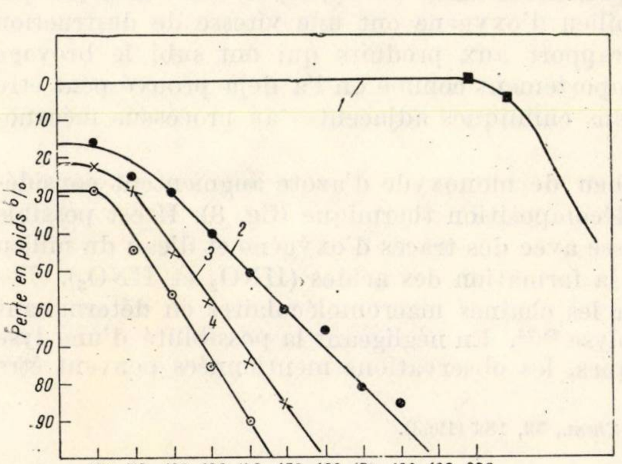
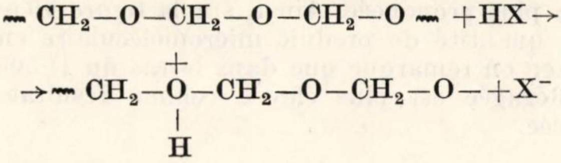


Fig. 8. — Données de l'analyse thermogravimétrique du D-500 en milieu de NO.

1, D-500 produit initial; *2*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 48 h; *3*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 72 h; *4*, D-500 dégradé mécano-chimiquement pendant 96 h.

exprimées par le schéma de réaction qui suit : l'acide noté avec HX attaque une liaison acétalique en formant un cation d'oxonium et un anion d'acide



$$\sim CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O \sim + HX \rightarrow$$
$$\rightarrow \sim CH_2{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{+}{O}}{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-} + X^-$$

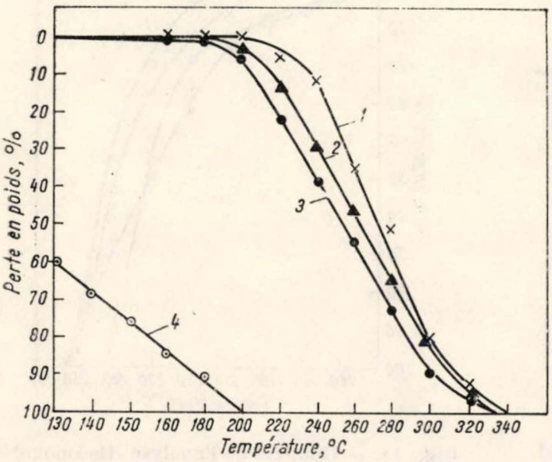
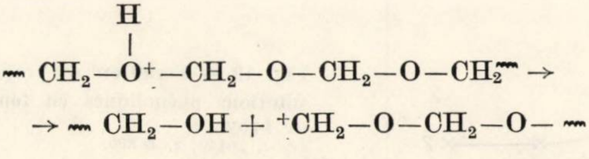


Fig. 9. — Données de l'analyse thermogravimétrique du D-500 dégradé en milieu d'oxygène, d'azote et de NO.

1, D-500 produit initial ; *2*, D-500 dégradé en milieu d'oxygène ; *3*, D-500 dégradé en milieu d' azote ; *4*, D-500 dégradé en milieu de NO.

L'ion d'oxonium est instable et la macromolécule se sépare en deux fragments avec des groupes finals différents. L'un a un groupe OH et l'autre un carbocation :



$$\sim CH_2{-}\overset{\displaystyle H}{O^+}{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2^{\sim} \rightarrow$$
$$\rightarrow \sim CH_2{-}OH + {}^+CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-} \sim$$

A partir de ce moment le carbocation devient un centre de dépolymérisation avec libération de monomère qui cause la diminution prononcée du poids moléculaire

$$\sim O{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_2^+ \rightarrow \sim O{-}CH_2{-}O{-}CH_2^+ \rightarrow + CH_2O$$

et ainsi de suite.

La baisse du poids moléculaire influe défavorablement sur la thermostabilité [20].

On a mentionné qu'entre D-500 et D-150 il y a des différences en ce qui concerne la résistance aux chocs, fait qui suppose un comportement différent à l'action mécano-chimique.

De l'analyse comparative des résultats on remarque que D-500 subit une destruction plus prononcée. Ainsi, sur la figure 10 qui représente la variation de la quantité de produit micromoléculaire en fonction de la durée du broyage on remarque que dans le cas du D-500 la quantité de formaldéhyde dégagée est plus élevée comme résultat d'une destruction plus avancée.

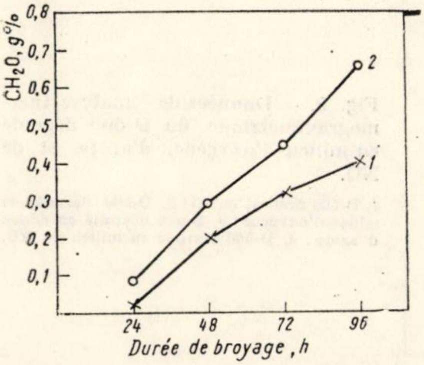


Fig. 10 — Variation de la quantité d'aldéhyde. formique obtenue par destruction en fonction de la durée de broyage.
1, D-150, *2*, D-500.

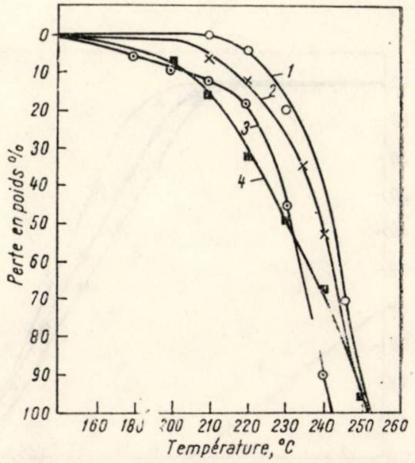


Fig. 11. — Données de l'analyse thermogravimétrique des D-500 et D-150 dégradés pendant 48 h.
1, D-150; *2*, D-500; *3*, D-150 dégradé pendant 48 h; *4*, D-500 dégradé pendant 48 h.

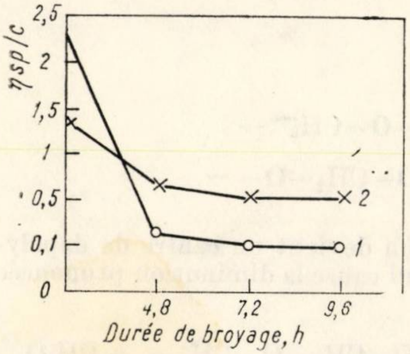


Fig. 12. — Variation du rapport $\eta_{sp/c}$, des solutions phénoliques en fonction de la durée de broyage.
1, D-150; *2*, D-500.

Les données de l'analyse thermogravimétrique révèlent aussi un décroissement plus accentué de la thermostabilité pour la même durée de destruction (48 heures) au D-500 par rapport au D-150 (fig. 11).

La limite de destruction est néanmoins plus élevée pour le D-150 (fig. 12), probablement à cause du poids moléculaire initial beaucoup plus grand du D-150 ($\overline{M}n \approx 80.000$) par rapport au D-500 ($\overline{M}n \approx 40.000$).

IV. CONCLUSIONS

Les résultats expérimentaux permettent les conclusions qui suivent :

1. Le processus de mécano-destruction par broyage vibratoire produit sur D-500 des modifications du poids moléculaire moyen, l'apparition de nouveaux groupes finals et la libération du produit micromoléculaire (formaldéhyde monomère).

2. Le milieu de réaction a une influence particulière sur le degré de destruction du polymère. L'oxygène présent détermine l'apparition des groupes finals qui influencent de manière positive la thermostabilité. Le monoxyle d'azote à cause de certaines réactions parallèles d'acidolyse mène à la croissance du degré de destruction.

3. On a fait preuve à l'aide des rayons X que la structure cristalline du polymère se modifie. A mesure que le processus mécano-destructif avance, la cristallinité des polyoxyméthylènes baisse.

4. Les données de l'analyse thermogravimétrique révèlent la diminution de la thermostabilité en rapport avec la durée de l'action mécanochimique. La thermostabilité des produits dégradés en milieu d'oxygène est beaucoup plus élevée que celle des produits soumis à la destruction en milieu de monoxyde d'azote.

5. On a prouvé par des réactions avec les accepteurs des radicaux libres que la destruction mécano-chimique des polyoxyméthylènes provoque l'apparition des macroradicaux qui peuvent être utilisés à l'obtention des copolymères.

6. En considérant comparativement le comportement à la destruction mécanique du D-150 par rapport au D-500 on remarque la résistance plus élevée du premier produit.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 4, 597–600(1971)

THE REACTION OF PENTACHLOROPYRIDINE WITH SOME ORGANOLITHIUM COMPOUNDS

I. HAIDUC * and H. GILMAN

Iowa State University, Chemistry Department, Ames, Iowa, 50010, U.S.A.

Received November 11, 1970

The chlorine-lithium exchange reaction between pentachloropyridine and various RLi compounds in THF was investigated. It was found that the nature of products in THF depends upon the duration of the contact between the organolithium reagent and pentachloropyridine. Methyllithium and tert-butyllithium give 4-lithiotetrachloropyridine (which was converted into 4-trimethylsilyl-tetrachloropyridine) during a short contact time (15–20 min). Phenyllithium is less reactive and requires 3 hr to give the same product.

INTRODUCTION

In two preliminary communications [1,2] we have reported some results of an investigation of the chlorine-lithium exchange when polychlorobenzenes reacted with selected organolithium reagents (MeLi, PhLi, tert-BuLi, and n-BuLi), in tetrahydrofuran at low temperature. These studies were extended to perchlorinated heteroaromatic compounds, such as tetrachlorothiophene [3] and pentachloropyridine. We raport here the results of studies with this latter compound.

Previously it was reported [4,5] that pentachloropyridine reacts with n-butyllithium in ether to give 4-lithiotetrachloropyridine and in methylcyclohexane, to give mainly 2-lithiotetrachloropyridine, thus showing an interesting selectivity controlled by the solvent. Work in this laboratory [6] established that the reaction of pentachloropyridine with methyllithium gave heptachlorobipyridyl, and with phenyllithium gave 4,4′-octachlorobypyridyl, whereas n-butyllithium gave 4-lithiotetrachloropyridine (I). The formation of the latter reagent was proven by conversion into 4-trimethylsilyl-tetrachloropyridine (II), after treatment with chlorotrimethylsilane [7]. These studies were extended over a larger area of or-

---

* Fulbright Visiting Scholar, 1966–1968; on leave of absence from the permanent address: Chemistry Department, Babeş-Bolyai University, Cluj, Romania

[1] I. Haiduc and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **13**, 4 P (1968).

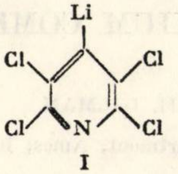
[2] I. Haiduc and H. Gilman, *Chem. Ind.* (*London*), **1968**, 1278.

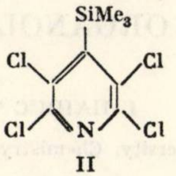
[3] I. Haiduc and H. Gilman, *Rev. Roumaine Chim.*, in print.

[4] J. D. Cook and B. J. Wakefield, *Chem. Commun.*, **1967**, 150; *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2535.

[5] J. D. Cook and B. J. Wakefield, *J. Organometal. Chem.*, **13**, 15 (1968).

[6] S. S. Dua and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 299 (1968).


I


II

ganometallic chemistry, including derivatives of tetrachloropyridine [8,9].

The need for a comparison with the behavior of polychlorobenzenes and tetrachlorothiophene prompted us to extend these studies.

RESULTS AND DISCUSSION

We found that pentachloropyridine reacts with ***methyllithium*** during a short reaction time (only 15 min. of mutual contact) in tetrahydrofuran (THF) at low temperature, followed by derivatisation with chlorotrimethylsilane, to give a 27 % yield of 4-trimethylsilyl-tetrachloropyridine (II). This compound was identical with that prepared earlier from C_5NCl_4MgCl and $ClSiMe_3$ (m. p. 62—3°, $\tau = 9.45$ ppm). When the reaction time was longer (6 hrs) the tetrachloropyridyllithium reacted with the pentachloropyridine still present in the mixture to give a 55 % yield of heptachlorobipyridyl, as reported earlier [6].

The reaction of ***phenyllithium*** with pentachloropyridine in THF seems to be much slower. Thus, if the contact time was short (20 min) the unreacted pentachloropyridine was recovered almost quantitatively, thus showing that the extent of chlorine-lithium exchange, if any, is very limited during this short time. However, if the reaction time was prolonged to about 3 h a 50 % yield of 4-trimethylsilyl-tetrachloropyridine (II) was obtained, while about one-half of the starting pentachloropyridine was recovered unchanged. If the reaction was prolonged (overnight stirring of pentachloropyridine with phenyllithium in THF at low temperature) before derivatization with chlorotrimethylsilane, the product was 4,4′—octachlorobypyridyl, as reported earlier. [6] It follows that the duration of a reaction between pentachloropyridine and an organolithium reagent is very important in determining the nature of the end-products, since 4-lithiotetrachloropyridine (I) can react with the pentachloropyridine present in the system, to give coupling products; if the contact is too long and derivatization of the organolithium reagent is not carried out after an optimal time.

---

[7] S. S. Dua and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 234 (1968).

[8] S. S. Dua, R. C. Edmondson and H. Gilman, unpublished results.

[9] A. E. Jukes, S. S. Dua and H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, **21**, 241 (1970).

In the reaction of pentachloropyridine with *tert-butyllithium* in THF (15 min contact time), after derivatization with trimetyl-chlorosilane, some 4-trimetyhlsilyl-tetrachloropyridine (II) was isolated. The ^{1}H NMR spectrum of the crude mixture (which proved quite difficult to separate) showed the presence of other silylated products.

Attemps were made to achieve polylithiation of pentachloropyridine by treatment with three equivalents of n-butyllithium or tert-butyllithium in THF. Separation of the mixture (after derivatization with trimethylchlorosilane) was not possible by either distillation or GLC, but the ^{1}H NMR spectrum of the crude product showed the presence of three types of Si-CH_3 groups, indicated by peaks with $\tau = 9.45$ ppm (characteristic for 4-trimethylsilyltetra-chloropyridine); $\tau = 9.55$ ppm, and $\tau = 9.59$ ppm, whose correspondence was not identified.

These several results suggest that 4-lithiotetrachloropyridine can be prepared only with some difficulty in a satisfactory yield; and this compound seems to be an intermediate for organometalic synthesis less convenient than 4-tetrachloropyridylmagnesium chloride, which gives 70—80% yields of organosilicon derivatives [7,8].

EXPERIMENTAL

All reactions involving organolithium reagents were carried out in an atmosphere of oxygen-free dry nitrogen. Solvents were dried over sodium and THF was distilled over benzophenone ketyl before use. The glassware was oven-dried at 120°, assembled while hot and cooled under a stream of dry nitrogen before introducing the reagents. All reagents were commercial products, used as received, except chlorotrimethylsilane, which was purified by distillation.

LITHIATION PENTACHLOROPYRIDINE

a) With methyllithium

Pentachloropyridine (6.3 g, 0.025 mole) in 125 ml. THF was treated at −70° with 15 ml. solution of MeLi in ether, containing 0.025 mole MeLi, added dropwise during 10 min. The solution was stirred for *15 min.* (only!) at low temperature, then derivatized with 10 g chlorotrimethylsilane, stirred for 6 hr until the dark color disappeared, allowed to warm gradually to room temperature, concentrated in a rotary evaporator, extracted with hexane and evaporated again to give 6.3 g liquid (83% crude yield). The ^{1}H NMR spectrum shows the presence of only one type of Si-CH_3 groups, characterised by $\tau = 9.45$ ppm (due to 4-trimethylsilyltetrachloropyridine, (II).The oil was dissolved in methanol and frozen to deposit 2 g (27% yield) of pure 4-trimethylsilyltetrachloropyridine, m. p. 60-2,° $\tau = 9.45$ ppm, identical (mixed m.p., no depression) with the compound reported earlier. [7]

b) With phenyllithium

1. Pentachloropyridine (6.3 g, 0.025 mole) in 125 ml THF at −70° was treated with a 12.5 ml solution of phenyllithium in benzene-ether, containing 0.025 mole PhLi, added dropwise. The mixture was stirred for *20 min,* then derivatized with 10 g $ClSiMe_3$ stirred for

5 hr and worked-up as above, to give 5.9 g solid, m.p. 125-6°, identified as pentachloropyridine (mixed m. p. and identical infrared spectrum).

2. The reaction was repeated as above, with the same quantities, but the pentachloropyridine — phenyllithium mixture in THF was stirred for 3 hr. before derivatization with chlorotrimethylsilane. Similar work-up gave 7.6 g of oil, which on standing deposited 3.0 g solid, m.p. and mixed m.p. 125° (47.6% recovery of the starting pentachloropyridine). The liquid (4.5 g, 50% yield) consisted of 4-trimethylsilylpentachloropylridine, as established by ^{1}H NMR spectrum, which showed single peak at $\tau = 9.46$ ppm. Recrystallization from methanol gave a sample with m.p. and mixed m.p. 60—2°, identified as 4-trimethylsilyltetrachloropyridine (II).

c) *With tert-butyllithium*

Pentachloropyridine (6.3 g., 0.025 mole) in 125 ml THF at −20° was treated with 20 ml. solution of tert-butyllithium in n-pentane, containing 0.025 mole tert-BuLi, stirred for *15 min.* and derivatized with chlorotrimethylsilane. Work-up as above, after 5 hr of stirring at low temperature, gave 7.0 g oily liquid. The ^{1}H NMR spectrum of this crude product showed several peaks, due to Si-CH_3 groups. The oil was dissolved in methanol, decolorised with charcoal, filtered and frozen to deposit 1 g of a low melting solid, m.p. 51—5°, with an ^{1}H NMR spectrum showing a single peak at $\tau = 9.45$ ppm, characteristic for 4-trimethylsilyltetrachloropyridine[7] (crude material). A recrystallization from methanol raised the m.p. to 59—60°.

REACTION OF PENTACHLOROPYRIDINE WITH 3 EQUIVALENTS OF TERT-BUTYLLITHIUM

Pentachloropyridine (6.3 g, 0.025 mole) in 150 ml. THF at −70° was treated with a 60 ml. solution of tert-butyllithium in n-hexane, containing 0.075 moles tert-BuLi, stirred for 15 min., then derivatized with excess chlorotrimethylsilane. Work-up as above gave 5.6 g dark oil, which did not pass through a chromatographic column filled with silicone oil over Chromosorb. The ^{1}H NMR spectrum of the product contains three peaks at $\tau = 9.45, 9.55$ and 9.59 ppm. suggesting that the product contains $Si(CH_3)_3$ groups in different positions of the pyridine nucleus, but purification of isolation of a single product was not possible by distillation.

ACKNOWLEDGEMENT. One of us (I.H.) expresses his gratitude to Iowa State University, Chemistry Department, for a research grant and hospitality, and to the University of Cluj, Romania, for a leave of absence.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 601–614 (1971)

MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS, UV AND IR SPECTRA OF SOME NEW 3,6-DICHLORO-2,5-BISPHENYLAMINO-1,4-BENZOQUINONE DERIVATIVES WITH ELECTRON-DONOR AND ELECTRON-ACCEPTOR GROUPS

A. BALINT and Z. SIMON

Center for Chemical Research, Timişoara, Bd. Mihai Viteazul No. 24, Romania

Received September 29, 1970

A theoretical and UV and IR spectroscopical study concerning 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone derivatives with electron-donor and electron-acceptor groups is performed. The three LCAO-MO methods used are compared with the experimental data and based on the PPP-calculations the first two $\pi - \pi^*$ transitions maxima are assigned. The UV and visible calculated values are in a good agreement with the observed ones. However, the hypsochromic effects observed to the *meta*-nitro-derivatives cannot be completely explained on this basis. The intensity calculations are correlated with the geometrical possible conformations and with Courtauld's models. The UV and especially the IR data show an appreciable insensitivity to the electron-donor and electron-acceptor groups. The ground state must have therefore a true quinonic character and not a quadrupole-merocyanine structure. This conclusion is also strenghtened by the PPP calculations. The IR spectra are complex and there is no possibility to find any certain correlation between the UV and IR spectra except the above mentioned insensitivity.

A. MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS

There are many data concerning the UV and IR spectra of aminobenzoquinones.[1-6] A systematic research of the non-aromatic derivatives of 3,6-X-2,5-diamino-1,4-benzoquinones (X = F, Cl, and H) and tetra-

---

[1] E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 490.

[2] M. S. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1441.

[3] M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas and T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.*, **21**, 331 (1953); N. Fuson, M. L. Josien and E. M. Shelton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2526 (1954).

[4] L. F. Fieser, P. Yates and M. L. Ardao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 651 (1956).

[5] D. Buckley, H. B. Henbest and P. Slade, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4891.

[6] B. E. Eistert and G. Boock, *Chem. Ber.*, **92**, 1239 (1959).

amino-1,4-benzoquinones was developed by Wallenfels and Draber.[7] At the same time with Wallenfels and Draber, we have published a paper [8] concerning our first UV and IR data of some aromatic derivatives of chloranil; however, the problem of the unsymmetrical derivatives was not yet clarified and therefore that work did not represent a systematic research of aromatic derivatives of chloranil.

HMO-LCAO calculations and a UV and visible spectroscopical study concerning 2,5-diamino-1,4-benzoquinone and its derivatives were performed by Leupold and Dähne. [9] Other papers concerning the theoretical problems of the quadrupol-merocyanine structure of 2,5-diamino-1,4-benzoquinone were published by Dähne, Leupold, Paul and Ranft. [10] In our first paper [11] on MO calculations in this series, we have started from the Pariser-Parr-Pople [12] calculations for 2,5-diamino-1,4-benzoquinone performed by Klessinger. [13] From these data we have recalculated the diagonal and nondiagonal elements of the secular matrix F, with the formulae [12,14] :

$$F_{\mu\mu} = I_{\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{K \neq \mu} (P_{KK} - Z_{K}) \gamma_{\mu K}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu}$$

We have then applied a perturbational variant to 2,5-diamino-1,4-benzoquinone in order to obtain the Mo's and the energy levels of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone. The energies were expressed in $\beta_0 = F_{c'c''}$(ethylene) units and not in $\beta_0 = F_{c'c''}$ (benzene) units. For a better agreement with the experimental data, we have used two different β^{eff} values for the two $\pi - \pi^*$ transitions which were standardized by equalling the differences of the 2,5-diamino-1,4-benzoquinone orbital energies with an approximate average between the calculated [13] and observed [13] frequency or only with the calculated frequency, respectively. The $\Delta\varepsilon_i$ of the energy level ε_i was calculated with the formula :

$$\Delta\varepsilon_i = \sum_j \frac{W_{ij}^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j + |W_{ij}| \, \mathrm{sign.} \, (\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$$

---

[7] K. Wallenfels and W. Draber, *Liebigs. Ann. Chem.*, **667**, 55 (1963); K. Wallenfels and W. Draber, *Tetrahedron*, **20**, 1889 (1964).

[8] A. Balint, Doctoral Dissertation, Institutul Politehnic, Timişoara, 1964; J. Reichel and A. Balint "Omagiu Acad. Prof. Raluca Ripan", Edit. Acad., Bucureşti, Romania, **471** (1966); "Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region", vol. 8, edited by Dr. L. Lang, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest 1967, p. 161.

[9] D. Leupold, *Z. Phys. Chem.* (*Leipzig*), **223**, 405 (1963); D. Leupold and S. Dahne, *Theor. Chim. Acta*, **3**, 1 (1965).

[10] S. Dahne and H. Paul, *Veröff. 2. Internat. Farbensymposium*, Elmau Mittenwald, March, 1964; S. Dahne, J. Ranft and H. Paul, *Tetrahedron Letters*, **45**, 3355 (1964); S. Dahne, D. Leupold, H. Paul and J. Ranft, *Monatsberichte*, **7**, 25 (1965); S. Dahne, H. Paul and D. Leupold, *Z. Naturforschung*, **20b**, 76, (1965); *J. Mol. Spectroscopy*, **17**, 325 (1965).

[11] A. Balint and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1427 (1968).

[12] R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466, 767 (1953); J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953).

[13] M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta*, **5**, 236, 251 (1966).

[14] J. N. Murell, "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules," John Wiley and Sons, New York, 1963 p. 113.

modified in comparison with the second order perturbation formula, to give correct results, even if $|\varepsilon_i - \varepsilon_j| < |W_{ij}|$.[11]

For comparison we have performed also Hückel MO calculations for 2,5-bisphenyl-amino-1,4-benzoquinone, not published up to now, using the same parameters[13] and finally PPP calculations.[15] The geometrical data and the energy parameters for the PPP calculations were the same as those used by Klessinger for 2,5-diamino-1,4-benzoquinone or aniline.[13] For the "*H*" matrix (α_μ^{core} and $\beta_{\mu\nu}^{core}$) as well as for the "*G*" matrix ($\gamma_{\mu\mu}$ and $\gamma_{\mu\nu}$) we have used these data and (for $\alpha_\mu^{core} = I_\mu$, the ionization potentials) the following: $I_C = -11.22$ eV, $I_N = -22.69$ eV and $I_O = -17.92$ eV.

$\gamma_{\mu\mu}$ and $\gamma_{\mu\nu}$ were calculated following Mataga and Nishimoto's[16] formulae. The self-consistent orbitals were obtained after 14-PPP iterations using a computer of the "Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée", in Paris (France). With these data, configuration-interaction calculations were then performed using a program developed for the MECIPT-2-computer in Timişoara (Romania). From the various singlet and triplet transitions we have selected[15] the first two singlet transitions which should correspond to the first and second $\pi - \pi^*$ bands. The first two $\pi - \pi^*$ singlet transitions ($^1Ag \rightarrow {}^1Ag$ and $^1Ag \rightarrow {}^1Bu$) correspond to 2.646 eV and 3.109 eV respectively while the first two $\pi - \pi^*$ triplet transitions ($^1Ag \rightarrow {}^3Ag$ and $^1Ag \rightarrow {}^3Bu$) to 1.986 eV and 1,988 eV respectively. Thus, for the first band we should have $\lambda_{max} = 469$ mμ and a relatively low intensity (as the $^1Ag \rightarrow {}^1Ag$ transition is symmetry forbidden), for the second $\lambda_{max} = 399$ mμ and a high intensity. As a matter of fact the spectrum of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone shows the first two maxima at about 520 mμ and 390 mμ.[1]

The light discrepancy in the case of the first $\pi - \pi^*$ transition appears also in the case of 2,5-diamino-1,4-benzoquinone and could be explained on the same basis.[13] Table 1 gives the data obtained by all the three methods: Hückel, perturbational variant and PPP.

As noticed, the best agreement with the experimental data is given by the perturbational variant but it is also true that in this case as well as in the case of the Hückel method the β_0 is standardized. The PPP-calculations including configuration-interaction[15] have given also good results and on this basis we can appreciate that the first two observed bands are due to the two singlet $^1Ag \rightarrow {}^1Ag$ and $^1Ag \rightarrow {}^1Bu$ transitions. We have performed also other perturbational calculations[11] for the derivatives of 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone with electron-donor and electron-acceptor groups. The 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone itself, was calculated by this method,[11] taking

---

[15] A. Balint, Z. Simon and M. Mracec, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 511 (1970).

[16] N. Mataga and K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem.* (Leipzig), **12**, 335 (1957).

Table 1

Energies, the energy differences for the first two $\pi - \pi^*$ transitions and the corresponding calculated (and observed) λ_{max} for 2,5-bisphenylamino-benzoquinone, obtained by all the three methods: Hückel, perturbational variant and Pariser-Parr-Pople.

Hückel	Perturbational variant	PPP
$\varepsilon_7 = \alpha - 0.250\ \beta_0$	$\varepsilon'_7 = \alpha - 0.369\ \beta_0$	The first $\pi - \pi^*$ singlet transition $^1Ag \rightarrow {}^1Ag = 2.646$ eV
$\varepsilon_6 = \alpha + 0.498\ \beta_0$	$\varepsilon'_6 = \alpha + 0.592\ \beta_0$	
$\varepsilon_5 = \alpha + 0.523\ \beta_0$	$\varepsilon'_5 = \alpha + 0.614\ \beta_0$	$\lambda_{max} = 469$ mμ
$\Delta\varepsilon = \varepsilon_7 - \varepsilon_6 = -0.748\ \beta_0$	$\Delta\varepsilon = \varepsilon_7 - \varepsilon_6 = -0.961\ \beta_0$	observed : 520 m^1
$\lambda_{max} = 728$ mμ	$\lambda_{max} = 544$ mμ	The second $\pi - \pi^*$ singlet transition $^1Ag \rightarrow {}^1Bu = 3.109$ eV
observed : 520 mμ^1	observed : 520 mμ^1	
$\Delta\varepsilon = \varepsilon_7 - \varepsilon_5 = -0.777\ \beta_0$	$\Delta\varepsilon = \varepsilon_7 - \varepsilon_5 = -0.983\ \beta_0$	$\lambda_{max} = 399$ mμ
$\lambda_{max} = 500$ mμ	$\lambda_{max} = 392$ mμ	Observed : 388 mμ^1
observed : 388 mμ^1	observed : 388 mμ^1	

into account the inductive effect of the two chlorine atoms:

$$\varepsilon_i^{\text{inductive}} = \varepsilon_i + \Delta W_i$$

$$\Delta W_i = \sum_k 2\, C_{ik} \times 0.1\ \beta_0$$

where C_{ik} are the atomic orbital coefficients (of the molecular orbital ψ_i) where the chlorine atoms are bound. For the calculations of the perturbation matrix elements in the case of the electron-donor and electron-acceptor groups, we have used the relations between the α and the β values of the methyl and methoxy groups from Streitwieser[17] and the α and β values for the methoxy and nitrogroups used by Walter[18] in the study of the properties of the free aromatic radicals. The nitro groups were considered bicentric ($-NO_2 \equiv -N = 0$). In our paper[11] we have mentioned only two unsymmetrical derivatives with electron-donor and electron-acceptor groups but no information about their synthesis was given.

B. UV SPECTRA

In another paper[19] we have described the synthesis and the purification of 14 new unsymmetrical derivatives of chloranil with electron-donor and electron-acceptor groups. Based on these new compounds we have then performed a UV and visible spectroscopical study. In this new study we have used also the dimethylsulphoxide as spectroscopical solvent. We mention that in our first paper[11] only dioxane was used as solvent. In dioxane, shoulders or even a maximum at about 340 mμ were observed for all the nitroderivatives, which were assigned to *intramolecular* charge transfer transitions.[11] Using the dimethylsulphoxide as solvent, all these shoulders or maxima disappear. These transitions must be assigned therefore to an *intermolecular* charge transfer process. This is also strenghtened by the fact that a small maximum (which disappears in dimethylsulphoxide) was observed in the case of 3,6-dichloro-2,5-bis-(4′-methoxyphenylamino)-1,4-benzoquinone too. This maximum cannot be assigned to an intramolecular charge transfer transition. The spectra were recorded with a UNICAM SP 800 spectrophotometer with an extremely careful check especially for the first $\pi - \pi^*$ transition bands, which lie at about 500 mμ. These bands occur as shoulders and it is very important to choose an optimum concentration for an accurate determination of λ_{max}. For small concentrations, the determination of the shoulders becomes quite arbitrary. We mention also that correct reading of the positions of the maxima was realized by Holmium filters whose spectra were recorded on the same recording paper as the determined ones (the corrections were 1—2 mμ).

---

[17] A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley and Sons, New York, 1961, p. 135.

[18] R. J. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**–**9**, 1930 (1966).

[19] A. Balint, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 627 (1970)

The results of all the calculated and observed data are given in table 2. As the perturbational variant has given the best agreement between the calculated and observed data, we have applied this method for all the compounds. The values of the experimental data are in a good agreement with the calculated ones, especially in dioxane as solvent. In dimethylsulphoxide a general bathochromic effect can be observed which is due to the increased polarity of the solvent. In the case of the nitroderivatives the general hypsochromic shift is evident and we have just tried to explain this effect in a molecular orbital manner, based on the perturbational calculations. [11]

The relations between the observed data for *meta* and *para*-nitro substituted derivatives (No 11—14, table 2) do not agree very well with the relations predicted by our perturbational method. For compounds with two nitro-groups the perturbational method yields relatively stronger hypsochromic effects in the *para* position (No 14) than in the *meta* postion (No.12). The experimental data are quite opposite. It would be possible to explain the general pattern of all these compounds taking into account the mesomeric effect and the interaction between the acceptor and donor groups with the 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone system. After the calculations of Dähne and co-workers the charge-densities for 2,5-diamino-1,4-benzoquinone at the Oxygen atom would be [9] $q_0 = 1.818$ and for the Nitrogen atom $q_N = 1.562$. The bond orders would be $p_{Co} = 0.450$ and $p_{C_N} = 0.680$. Our PPP-calculations concerning 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone [15] yield $q_0 = 1.448$, $q_N = 1.730$, $P_{Co} = 0.822$, $p_{C_N} = 0.399$ and $p_{C=C} = 0.842$ which are much more similar with those found by Klessinger [13] for 2,5-diamino-1,4-benzoquinone: $q_o = 1.450$, $q_N = 1.810$, $p_{Co} = 0.820$, $p_{C_N} = 0.430$ and $p_{C=C} = 0.840$. We remember that the values for the 1,4-benzoquinone itself are: $q_0 = 1.410$, $p_{Co} = 0.850$ and $p_{C=C} = 0.930$. Based on this comparison and on our UV

Table 2

Calculated and the observed data in UV and visible range of 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino derivatives with electron-donor and electron-acceptor groups.

No	COMPOUND	The λ_{max} of the first $\pi - \pi^*$ transition band in mμ			The λ_{max} of the second $\pi - \pi^*$ transition band in m		
		Calculated	Observed		Calculated	Observed	
			Dioxane	DM sulphoxide		Dioxane	DM sulphoxide
0	1	2	3	4	5	6	7
1	3,6-Dichloro-2,5-diamino-1,4-benzoquinone	490	513	518	334	323 (s) 338	333 (s) 343
2	3,5-Dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone	537	538	560	390	390	400
3	3,6-Dichloro-2-(3′-methylphenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	538	538	560	391	391	402
4	3,6-Dichloro-2,5-bis-(3′-methylphenylamino)-1,4-benzoquinone	538	539	560	392	394	406
5	3,6-Dichloro-2-(4′-methylphenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	541	542	564	394	393	405
6	3,6-Dichloro-2,5-bis-(4′-methylphenylamino)-1,4-benzoquinone	546	546	568	398	397	410
7	3,6-Dichloro-2-(3′-methoxyphenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	538	538	560	392	392	402
8	3,6-Dichloro-2,5-bis-(3′-methoxyphenylamino)-1,4-benzoquinone	539	540	560	392	394	406
9	3,6-Dichloro-2-(4′-methoxyphenylamino)-5-phenylamino)-1-4-benzoquinone	545	545	566	397	397	414
10	3,6-Dichloro-2,5-bis-(4′-methoxyphenylamino)-1,4-benzoquinone	551	552	570	403	406	425

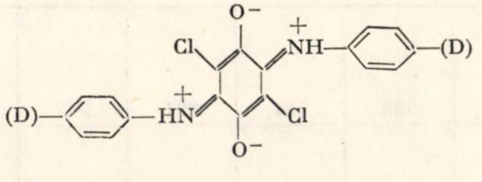
Table 2 (continued)

No	Compound	The λ_{max} of the first $\pi - \pi^*$ transition band in mμ			The λ_{max} of the second $\pi - \pi^*$ transition band in m		
		Calculated	Observed		Calculated	Observed	
			Dioxane	DM sulphoxide		Dioxane	DM sulphoxide
0	1	2	3	4	5	6	7
11	3,6-Dichloro-2-(3′-nitrophenylamino)-5-(phenylamino)-1,4-benzoquinone	538	538	554	391	387	393
12	3,6-Dichloro-2,5-bis-(3′-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	537	520	540	390	378	390
13	3,6-Dichloro-2-(4′-nitrophenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	536	536	558	390	394	408
14	3,6-Dichloro-2,5-bis(4′-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	535	534	550	389	389	398
15	3,6-Dichloro-2-(3′-methylphenylamino)-5-(3″-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	538	544	564	391	390	396
16	3,6-Dichloro-2-(4′-methylphenylamino)-5-(4″-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	541	546	568	394	397	415
17	3,6-Dichloro-2-(3′-methoxyphenylamino)-5-(3″-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	539	545	560	392	392	396
18	3,6-Dichloro-2-(4′-methoxyphenylamino)-5-(4″-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	544	557	574	396	398	408

and especially IR data, we favour Klessinger's [13] assertion (which would be valid also for the indigoid systems [20]) strenghtened spectroscopically by the works of Draber and Wallenfels, [7] i. e. that it is not necessary to suppose a quadrupole-merocyanine structure[10] neither for 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone nor for the other 3,6-dichloroderivatives. The ground state of all must therefore have a true quinonic character and they must be considered only as normal substituted derivatives of 1,4-benzoquinone. Of course, the general bathochromic and hypsochromic effects can be depicted by contributions of *para*-quinonoid charge-transfer structures to the excited states. Thus, in the case of the compounds with donor-groups in the *para* positions, contributions of structures such as :

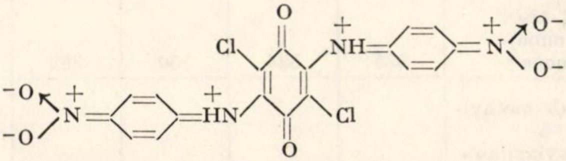
---

[20] M. Klessinger and N. Lütke, *Tetrahedron*, **19**, 315 (1963); M. Klessinger, *Tetrahedron*, **22**, 3355 (1966).



D = donor groups

can explain the bathochromic shift observed which agrees with the calculated data of the perturbational method. In the case of compounds with electron-acceptor groups in the same positions, structures such as :



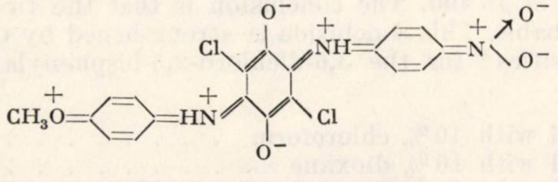
would participate in the excited state ; these structures disfavour the first *p*-quinonoid charge-transfer structure. Generally, electron-donor groups in the *para* positions increase the electron density on the imino groups and increase the stability of the first quinonoid charge-transfer form, with a consequent bathochromic shift of the appropriate absorption bands but electron-acceptor groups, by a reverse process, tend to cause a slight hypsochromic shift.[8] This general rule is also available for the *p*-derivatives of diphenylamine.[21] The effects of the substituents are generally diminished by a lack of complete conjugation.[8,22] The observed more hypsochromic effect in the case of compound No 11 and especially No 12 (generally the more pronounced hypsochromic effects observed when the nitrogroups are in the *meta* positions) cannot be explained on the basis of charge-transfer structures but only as a lack of conjugation and inductive effects. One must also take into account the general interaction with the polar solvents. All the discrepancies observed, for the compound No 10 (especially in dimethylsulphoxide), between the compounds

---

[21] M. G. W. Bell, M. Day and A. T. Peters Jr., *J. Soc. Dyers and Colourists*, **82**, 410 (1966).

[22] A. Balint and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1635 (1968).

No 11, 12 and 13, 14, for the compounds No 15, 16, 17 and especially for No 18 are probably due just to the polarity of the solvent which is increased in the case of the dimethylsulphoxide. The observed solvatochromy may be an argument in the favour of the much more polar structure of the excited states. In the case of compound No 18 the electric contrast is the most pronounced and also the discrepancies between the calculated and observed data. However, a conjugation through the whole system is unlikely not only because of steric considerations [22] but also because polar structures such as:



with the Nitrogen atoms having an electronic decet, are impossible. Thus only the solvent influence remains to explain this pattern.

An unsymmetrical derivative with stronger donor-groups such as $-N(CH_3)_2$ in *para* position, was not synthesized up to now. The influence of the solvent cannot be adequately depicted by our perturbational method and unfortunately all these compounds are not soluble in non-polar solvents.

C. INTENSITY CALCULATIONS AND GEOMETRICAL CONSIDERATIONS

We have performed intensity calculations [22] based on the geometrical data of Klessinger [13] and from the two possible (planar) geometrical conformations for the 2,5-bis-phenylamino-1,4-benzoquinone, we have shown that the "linear" conformation is the most probable (Fig. 1 and 2). Taking

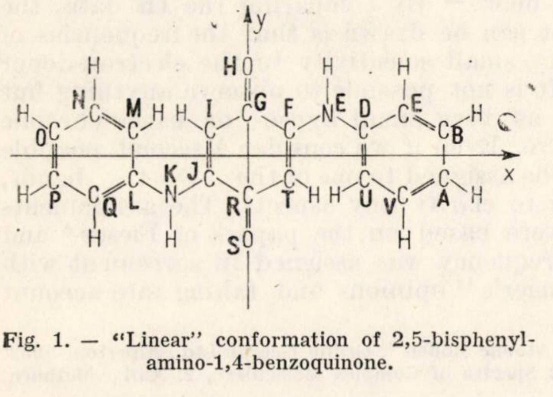


Fig. 1. — "Linear" conformation of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone.

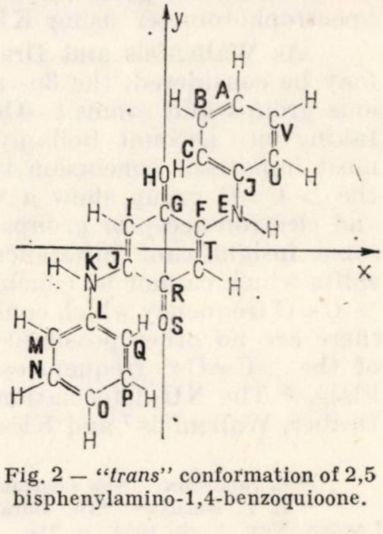


Fig. 2 — "*trans*" conformation of 2,5 bisphenylamino-1,4-benzoquioone.

into account the observed intensities in the case of 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone-derivatives, we have concluded that these compounds must have also a linear conformation. So, for the first (linear) conformation (2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone) the following values of the oscillator strength were obtained :

$f_1 = 0.3046$ and $\varepsilon_1 = 15\,300$ in good agreement with the observed[1] value $\varepsilon = 15\,400$.

For the second conformation :

$f_2 = 0.5640$ and $\varepsilon_2 = 28\,900$ which evidently do not agree with the observed value of 15 400. The conclusion is that the first conformation is the most probable. This conclusion is strengthened by the fact that the observed intensities [8] for the 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone are :

in ethanol with 10% chloroform	13 200
in ethanol with 10% dioxane	14 800
in dioxane	15 800
in chloroform	16 200

The Courtauld [23] steric models show that in the case of 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone, molecular coplanarity (favourable to conjugation) can be obtained with only small sterical strain in the "linear" conformation but not at all in the "*trans*" conformation. In the case of 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone, a "planar" conformation is impossible but, nevertheless the "linear" form seems less distorted and thus more probable.

D. IR SPECTRA

Table No 3 gives the IR spectral data obtained with a UR-10-Zeiss spectrophotometer using KBr pellets.

As Wallenfels and Draber [7] have shown, two fields of absorption may be considered, the 3μ- and the 6μ-field. The frequencies of the various groups and atoms ($-OCH_3$, $-CH_3$, $-NO_2$ and C-Cl) were assigned taking into account Bellamy's book. [24] By comparing the IR data, the most important conclusion that can be drawn is that the frequencies of the $> C=O$ group show a very small sensitivity to the electron-donor and electron-acceptor groups. It is not possible to observe anything but some insignificant differences as very small hypso- or batho-chromic shifts which cannot be conclusive. Even if we consider a second possible $> C=O$ frequency which could be assigned to one of the $>C=C<$ bands, there are no other possibilities to clarify any aspects. The assignments of the $>C=C<$ frequencies were based on the papers of Fieser [4] and Flaig. [25] The NH-deformation frequency was assigned in agreement with Draber, Wallenfels [7] and Klessinger's [13] opinions and taking into account tables given in the books of Bellamy [24] and Jones, Sandorfy and West. [26] From the IR data as well as from the theoretical data it results that a quadrupole-merocyamine structure of the aromatic derivatives of 2,5-diamino-1,4-benzoquinone with electron-donor and electron-acceptor groups, is unlikely. Generally the correlations between the various frequencies and groups were difficult as the IR spectra are complex but the appreciable general insensitivity to the donor or acceptor groups and the general small shifts of the principal bands are evident. It is not possible to find any certain correlation between the UV and IR spectra, except just this insensitivity.

---

[23] C. Robinson, "New Courtauld Atomic Models", Griffin George Ltd., Alperton, 1962.

[24] L. L. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 2. Aufl., Methuen, London, New York, 1959, p. 216.

[25] W. Flaig and J. C. Salfeld, *Liebigs Ann. Chem.*, **618**, 117 (1958).

CONCLUSIONS

1. A systematic UV spectral study of 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone derivatives with electron-donor and electron-acceptor groups was performed at the same time with MO calculations on the positions of the absorption maxima and the intensities of the first two $\pi - \pi^*$ transitions. The various calculation methods are compared with each other and with the observed data. The theoretical data of the perturbational variant method are in a good agreement with the observed ones.

2. The intensity calculations are correlated with geometrical considerations about "*trans*" and "linear" forms concerning 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone and its 3,6-dichloro-derivatives. The theoretical calculations are strenghtened by the steric Courtauld models which show that for the 3,6-dichloro-derivatives a "planar" conformation is impossible but, nevertheless, the "linear" form seems less distorted and thus more likely.

3. The UV spectral data observed are generally in a good agreement with the calculated ones. The various discrepancies could be related to the polarity of the solvent but the more pronounced hypsochromic effect observed in the case of the *m*-nitro-derivatives cannot be completely explained.

4. The IR spectra show a very small sensitivity to the electron-donor and electron-acceptor groups especially for the $> C{=}0$ frequency. Therefore the ground state must have a true quinonic character and it is not necessary to suppose a quadrupole-merocyanine structure for these compounds. This conclusion is also strenghtened by our PPP calculations concerning 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone. The correlations between the various frequencies and groups are difficult as the IR spectra are complex and it is not possible to find any certain correlation between the UV and the IR spectra, except for the insensitivity to the donor and acceptor groups.

Acknowledgements. We are indebted to prof. H. Normant, member of the Academy of Science, and to Mr. O. Chalvet from the "Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée", Paris, France, by the courtesy of whom we had the opportunity to obtain our SCF orbitals with an appropriate computer.

---

[26] R. N. Jones and C. Sandorfy in W. West "Chemical Applications of Spectroscopy", New York, 1956, p. 527.

Table 3

s = strong
vs = very strong
m = medium

IR data of 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-derivatives with electron-donor and elcetron-acceptor groups.

No	Compound	–NH-valence frequencies s-vs	C=0 frequencies m-s	C=O frequencies vs	–NH– deform. freq.	C–N arom. amine s-vs	C-Cl axial s-vs	skeleton band m-s-vs	Other frequencies m-s-vs
1	2,3,5,6,-Tetrachloro-1,4-benzoquinone (chloranil)	—	1695 (s-vs)	1580	—	—	720 765	1120	—
2	3,6-Dichloro-2,5-diamino-1,4-benzoquinone	3395 antisymm. 3335 symm. 3255 antisymm. 3190 symm.	1625	1580	—	1320	720 770	1130	—
3	3,6-Dichloro-2,5-bis-phenylamino-1,4-benzoquinone	3250 symm.	1660	1610 1580	1510 1495	1320 1335	725 760	1200	—
4	3,6-Dichloro-2-(3′-methylphenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	3260 symm.	1660	1600 (shoulder) 1580	1510 1495	1320 (shoulder) 1335	735 760 770	1200	*meta*- substitution : 1170
5	3,6-Dichloro-2,5-bis-(3′-(methylphenylamino)-1,4-benzoquinone	3260 symm.	1660	1595 (shoulder) 1580	1510 1495	1320 1340	740 765	1200	*meta*-substitution : 1170 $-CH_3$: 2930
6	3,6-Dichloro-2-(4′-methylphenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	3250 symm.	1660	1610 (shoulder) 1580	1510 (shoulder) 1490	1320 (shoulder) 1335	720 765 780	1200	*para*-substitution : 1120
7	3,6-Dichloro-2,5-bis-(4′-methylphenylamino)-1,4-benzoquinone	3250 symm.	1660	1615 (shoulder) 1575	1520 1490	1315 1330	720 765	1200	*para*-substitution : 1120 $-CH_3$: 2930
8	3,6-Dichloro-2-(3′-methoxyphenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	3280 antisymm. 3250 symm.	1660	1610 (shoulder) 1595	1510 1495	1320 (shoulder) 1330	735 765 775	1200	*meta*-substitution : 1155 $-OCH_3$: 1440

9	3,6-Dichloro-2,5-bis-(3′-methoxyphenylamino)-1,4-benzoquinone	3255 symm.	1660	1610 (shoulder) 1590	1525 1500	1315 1330	740 775	1200	*meta*-substitution : 1155 $-CH_3$: 2980 $-OCH_3$: 1440
10	3,6-Dichloro-2-(4′-metoxyphenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	3250 symm.	1660	1605 (shoulder) 1580	1515 1490	1320 1335	740 765 780	1200	*para*-substitution : 1120 $-OCH_3$: 1450
11	3,6-Dichloro-2,5-bis-(4′-metoxyphenylamino)-1,4-benzoquinone	3240 symm.	1660	1615 (shoulder) 1585	1525 1500	1320 1335	720 760	1200	*para*-substitution 1120 $-OCH_3$: 1450 (shoulder)
12	3,6-Dichloro-2-(3′-nitrophenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	3300 antisymm. 3220 symm.	1665	1615 1585	1510 1495	1320 1360	740 765	1200	*meta*-substitution : 1170 (shoulder) $-NO_2$: 1360 symm. 1545 antisymm.
13	3,6-Dichloro-2,5-bis-(3′-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	3285 antisymm. 3220 symm.	1665	1610 1580	1510 1480	1310 1360	740 760	1200	*meta*-substitution : 1170 $-NO_2$: 1360 symm. 1545 antisymm.
14	3,6-Dichloro-2-(4′-nitrophenylamino)-5-phenylamino-1,4-benzoquinone	3260 symm.	1660	1610 1580	1510 1490	1320 1355	720 760	1200	*para*-substitution : 1115 $-NO_2$: 1355 symm. 1560 antisymm. (shoulder)
15	3,6-Dichloro-2,5-bis-(4′-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	3260 antisymm. 3220 symm.	1665	1615 1590	1510 1490	1320 1355	725 (shoulder) 760	1200	*para*-substitution : 1120 $-NO_2$: 1355 symm. 1565 antisymm.
16	3,6-Dichloro-2-(3′-methylphenylamino)-5-(3″-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	3300 antisymm. 3220 symm.	1660	1615 1585	1510 1490	1320 1360	725 (shoulder) 740 760 785	1200	*meta*-substitution : 1170 $-CH_3$: 2930 $-NO_2$: 1360 symm. 1560 antisymm.

No.	Compound	-NH-valence frequencies s-vs	$C=O$ frequencies m-s	$C=O$ frequencies vs	$-NH-$ deform. freq.	$C-N$ arom. amine s-vs	$C-Cl$ axial s-vs	skeleton band m-s-vs	Other frequencies m-s-vs
17	3,6-Dichloro-2-(4′-methylphenylamino)-5-(4″-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	3280 antisymm.	1665	1615 (shoulder) 1585	1515 1495	1320 1355	720 740 750 780 800	1200	*para*-substitution 1120 $-NO_2$: 1360 symm. 1565 antisymm. (shoulder)
18	3,6-Dichloro-2-(3′-methoxyphenylamino)-5-(3″-nitrophenylamino-1,4-benzoquinone	3270 antisymm. 3190 (shoulder) symm.	1665	1610 (shoulder) 1585	1515 1495	1320 (shoulder) 1355	740 760 780 800	1200	*meta*-substitution : 1155 $-OCH_3$: 1445— $-CH_3$: 2980 $-NO_2$: 1360 symm. 1565 antisymm. (shoulder)
19	3,6-Dichloro-2-(4′-methoxyphenylamino)-5-(4″-nitrophenylamino)-1,4-benzoquinone	3260 antisymm.	1665	1615 1580	1510 1490	1310 1355	735 760 780 800	1200	*para*-substitution : 1120 $-OCH_3$: 1450 $-NO_2$: 1365 symm. 1560 antisymm. (shoulder)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 615–623 (1971)

SYNTHÈSES DANS LA CLASSE DES *p*-FLUORO-DIPHÉNYLSULFONES. II*

NOUVEAUX ESTERS N-PHÉNYLSULFONYL-PHÉNYL-O-ALCOYL-CARBAMIQUES À IMPORTANCE THÉRAPEUTIQUE

CĂTĂLINA DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ et IOANA ŞARAMET

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Pharmacie de Bucarest,
19–21, str. Alex. Sahia

Reçu le 3 juillet 1970

Les auteurs ont synthétisé 10 nouveaux esters carbamiques de la classe des *p*-fluoro-diphénylsulfones, par dégradation Curtius de l'azide de l'acide *p*-fluoro-phényl-sulfonyl-phényl-carboxylique, en présence d'alcools dont la chaîne comprend de 5 à 12 atomes de carbone. On discute l'importance de tels composés organo-fluorés, pour établir de nouvelles relations entre la structure électronique de la molécule et son activité biologique.

Les recherches modernes sur la chimie des composés organo-fluorés suggèrent l'idée de synthétiser de nouveaux antimétabolites fluorés, analogues structuraux de certains composés biologiques, d'importance fondamentale pour les processus métaboliques de la cellule vivante. [1–6] Nul autre élément ne s'est avéré si indiqué — par sa structure — pour substituer l'atome d'hydrogène du noyau aromatique, conduisant à de nouveaux composés actifs, d'une constitution très similaire à celle des constituants cellulaires, mais ne pouvant plus exercer leur activité biologique normale. C'est pour cette raison que la présence de l'atome de fluor dans une molécule organique entraîne, le plus souvent, des effets thérapeutiques intenses et spécifiques.[7-14]

---

* Ire partie : Al. Mavrodin, C. Demetrescu, C. Chiriţă et O. Macovschi, *Rev. Roumaine Chim.* **15**, 1953 (1970).

[1] N. P. Buu-Hoi, "Progress in Drug Research", vol. 3, Ed. Birkhäuser, Basel — Stuttgart, 1961, p. 13–56.

[2] N. P. Buu-Hoi, D. Lavit et N. D. Xuong, *J. Org. Chem.*, **18**, 910 (1953); **19**, 1617 (1954).

[3] W. L. Money, V. Lucas, J. Fager et R. W. Rawson, *J. Clin. Endocrinol.*, **9**, 973 (1951).

[4] C. Niemann, J. F. Mead et A. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 609, 2204 (1941).

[5] N. P. Buu-Hoi, *Giorn. Ital. Chimioterap.*, **3**, 200 (1956).

[6] C. Pelayo, J. Iriarte et H. Ringold, *J. Org. Chem.*, **25**, 1067 (1960).

Les causes de ces profondes modifications, subies par les propriétés des molécules, sur lesquelles on a attaché l'atome de fluor, doivent être recherchées certainement dans la structure interne de cet atome, c'est-à-dire dans sa configuration électronique. En effet, les recherches cristallographiques de Pauling et Huggins[15] ont montré que l'atome de fluor possède un rayon atomique minime et implicitement que son volume atomique est très réduit, donc très approché de celui de l'hydrogène. Cela rend très facile la substitution de l'hydrogène par le fluor, dans les constituants cellulaires qui présentent une importance biologique toute particulière, comme les amino-acides, les bases puriques et pyrimidiques (qui sont des constituants des acides nucléiques), les hormones stéroïdes, les vitamines, etc.[16-23] En raison du volume atomique réduit du fluor, les molécules organiques fluorées remplissent les conditions stériques nécessaires pour se fixer facilement à la place des métabolites normaux, non fluorés, sur les enzymes et sur d'autres biorécepteurs cellulaires spécifiques. De cette manière, ils jouent le rôle d'antagonistes spécifiques de ces métabolites, exerçant leur action par des mécanismes compétitifs.

D'autre part, grâce à la grande stabilité de la liaison C-F, déterminée à l'aide des méthodes de la mécanique ondulatoire, par l'énergie de rupture très élevée (supérieure même à celle de la liaison C-H) et également due au volume atomique réduit du fluor, tel qu'il résulte aussi de la petite valeur de la distance internucléaire C-F, les composés organofluorés ne deviennent pas toxiques et présentent une grande résistance aux différentes dégradations biochimiques dans l'organisme.[1]

Sur ces bases théoriques, nous avons synthétisé, au cours de recherches récentes, de nouveaux dérivés de la *p*-fluoro-diphénylsulfone*

---

[7] E. C. Novello, S. C. Bell, E. L. Abrams, C. Ziegler et J. M. Sprague, *J. Org. Chem.*, **25**, 965 (1960).

[8] J. Thuillier, J. Leyrie, P. Rumpf et G. Thuillier, *Compt. rend. Soc. Biol.*, **153**, 772 (1959).

[9] H. .L. Yale, P. Sowinsky et J. Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4375 (1957).

[10] C. M. Suter, et A. W. Weston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 604 (1960); **61**, 2317 (1959).

[11] W. R. Nes et A. Burger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5409 (1959).

[12] J. H. Wilkinson et J. L. Finar, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 32.

[13] W. R. Sherman et coll., *J. Org. Chem.*, **25**, 2048 (1960).

[14] S. L. Shapiro, T. Bazga et L. Friedman, *J. Org. Chem.*, **25**, 2064 (1960).

[15] L. Pauling et M. L. Huggins, *Z. Kristalogr.*, **87**, 205 (1935).

[16] S. Eiduson et N. S. Dunn, *J. Biol. Chem.*, **219**, 175 (1956).

[17] H. S. Moyed et M. Friedman, *Science*, **129**, 968 (1959).

[18] F. L. Allen, J. C. Brunton et N. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, **1955** 1283.

[19] R. Duschinsky, E. Pleven et C. Heidelberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4559 (1957).

[20] A. Giner-Sorella et A. Bendich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5744 (1958).

[21] N. K. Cahudhuri, B. J. Montag et C. Heidelberger, *Cancer Res.*, **18**, 318 (1958); ibid. **20**, 897 (1960).

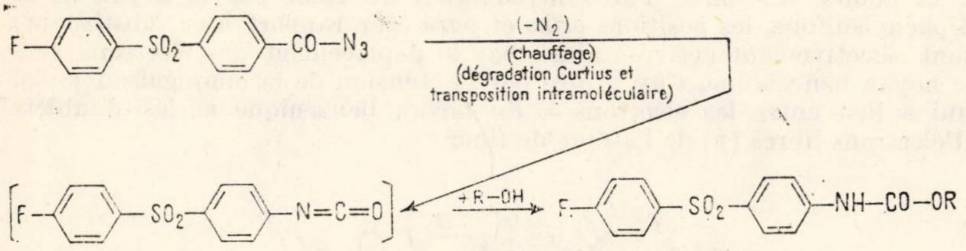
[22] C. C. Bergstrom, P. B. Sollman, R. T. Nicholson et R. M. Dodson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2308 (1960).

[23] J. S. Mills, A. Bowers, C. Djerassi et N. Ringold, *J. Amer. Chem. Soc*, **82**, 3399 (1960).

et nous nous sommes appliqués à vérifier nos hypothèses antérieures [24,25] sur la valeur de la densité électronique autour de l'atome central de soufre du groupement sulfone, considéré par nous comme le principal centre d'activité biologique des diphénylsulfones. [26-30]

Dans le présent travail nous avons élargi ce domaine d'investigation en réalisant la synthèse de nouveaux *p*-fluoro-phényl-sulfonyl-phényl-uréthannes, dont l'hydroxyle carbamique a été substitué par différentes chaînes alcoylées, normales ou ramifiées, comprenant de 5 à 12 atomes de carbone.

Ainsi nous avons synthétisé 10 nouveaux esters N-(*p*-fluoro-phényl-sulfonyl-phényl)-O-alcoyl-carbamiques, obtenus par la dégradation Curtius de l'azide de l'acide *p*-fluoro-diphénylsulfonyl-*p*′-carboxylique, en présence d'alcools aliphatiques (5—12 atomes de carbone), convenablement choisis, selon le but thérapeutique poursuivi. La synthèse se déroule selon le schéma de réaction suivant :



(I)

et on obtient de nouveaux esters carbamiques de formule (I) où :

$R = -(CH_2)_4-CH_3;\ -(CH_2)_2-CH(CH_3)_2;\ -C\ (CH_3)_2-CH_2-CH_3;$

$-(CH_2)_5-CH_3;\ -C(CH_3)_2-(CH_2)_2-CH_3;\ -(CH_2)_6\ -CH_3;$

$-(CH_2)_7-C_3;-CH\ (CH_3)-(CH_2)_5-CH_3;-(CH_2)_9-CH_3;-(CH_2)_{11}-CH_3.$

La structure des nouveaux composés a été confirmée par l'analyse élémentaire (N et S), ainsi que par une étude spectrale complète en IR.

Les uréthannes se présentent sous forme de poudres microcristallines stables, incolores ou faiblement jaunâtres, ayant des points de fusion nets.

---

[24] C. DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ et R. DASCĂLU, *Chim. Thérap.*, 5, 343 (1968).

[25] AL. MAVRODIN, C. DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ et V. ION, *Chim Thérap.*, 5, 125 (1968).

[26] AL. MAVRODIN, C. DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ et O. MACOVSCHI, Travaux du IIIe Congrès Républicain des Pharmaciens, Bucarest, nov. 1968, p. 19.

[27] C. DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ, A. SPÎNU et AL. MAVRODIN, *Pharm. Zhalle*, **106**, 142 (1967).

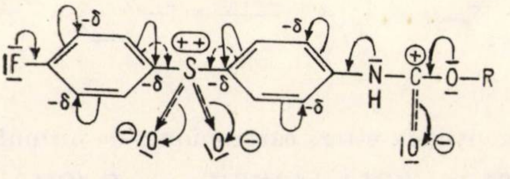
[28] AL. MAVRODIN, C. DEMETRESCU et C. CHIRIŢĂ, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 251 (1966).

[29] C. DEMETESCU, C. CHIRIŢĂ, V. ION, D. SELMICIU et AL. MAVRODIN, *Chim. Thérap.*, Paris, 4, 3 (1967).

[30] C. CHIRIŢĂ, C. DEMETRTSCU et AL. MAVRODIN, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1033 (1967).

En vue d'élucider les controverses de la littérature chimique récente, concernant la valeur de la densité électronique aux centres d'activité biologique, nous avons entrepris antérieurement des investigations systématiques, en utilisant différents modèles moléculaires.[24,29] Dans ces modèles, nous avons modifié de façon systématique la densité électronique aux centres d'activité biologique, à l'aide de substituants, greffés sur la molécule de la diphénylsulfone :

Dans le présent travail, nous sommes partis de l'idée que dans la série des halogènes, l'effet électromère positif $(+E_s)$ diminue dans l'ordre : F > Cl > Br > I, grâce au phénomène de conjugaison π-p et par conséquent la liaison entre l'atome d'halogène et l'atome de carbone voisin, par lequel il se rattache au noyau benzénique, acquiert un caractère partiel de double liaison. Plus le volume de l'atome d'un élément est petit, plus accentuée est la tendance de cet atome de former une double liaison avec l'atome de carbone voisin, à cause de la superposition, d'autant plus complète, des orbitales „*p*", qui donnent naissance à la double liaison.[31] Par l'introduction du fluor sur le noyau de la diphénylsulfone, les positions *ortho* et *para* (par rapport à ce substituant) sont sélectivement activées ainsi, par le déplacement des électrons vers le noyau benzénique, c'est-à-dire par l'extension de la conjugaison π—p, qui a lieu entre les électrons π du noyau benzénique et les doublets d'électrons libres (*p*) de l'atome de fluor :



Il en résulte que, si on substitue le noyau benzénique par le fluor en *para*, le déficit électronique sur l'atome de soufre du groupement $>SO_2^{++}$ est fortement compensé, l'atome de fluor conduisant à une densité électronique augmentée autour du groupe $>SO_2$.

En introduisant dans la molécule (I) des chaînes alcoyles R de 5 à 12 atomes de carbone, qui exercent un effet d'électrorépulsion (+I), nous avons essayé de modifier systématiquement la densité électronique, tant autour de l'atome central de soufre, qu'autour du carbone carbonylique du groupe uréthanne, ce dernier-ci représentant le second centre d'activité biologique de la molécule.

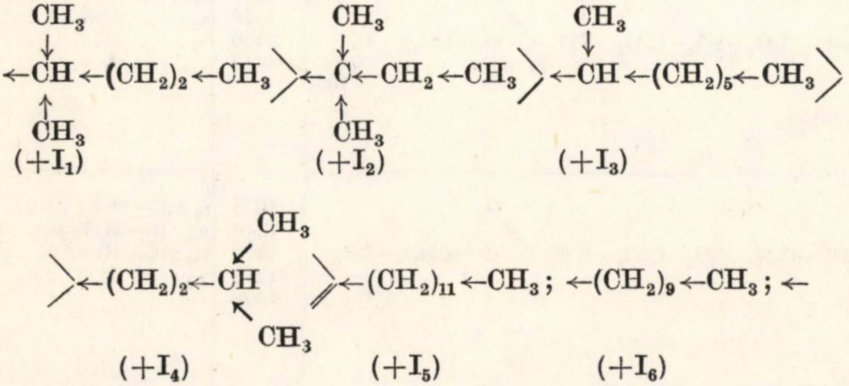
De cette manière, nous pouvons espérer aboutir à des conclusions intéressantes, du point de vue chimiothérapique et aussi pour l'étude de l'interaction qui s'exerce entre les deux centres d'activité biologique.

La comparaison, du point de vue de leurs effets d'électrorépulsion (+I), des chaînes alcoyles, fixées à l'oxygène carbamique, nous permet de conclure que le plus puissant effet sera provoqué par les chaînes ramifiées à 5 atomes de carbone ; pour les chaînes à plus de 6 atomes de carbone, l'augmentation de l'effet inductif d'électrorépulsion (+I), due à l'accumulation des groupements méthyléniques, est partiellement amortie par la diminution de cet effet avec la distance (puisque c'est un effet de champ électrostatique).

---

[31] C. D. Nenițescu, «Tratat de Chimie organică», Ed. tehnică, Bucarest, 1968, p. 43.

Pour cette raison, l'intensité de l'effet d'électrorépulsion peut être représentée, en général, par la succession : $+ I_1 > + I_2 > + I_3 > + I_4 \geqslant \geqslant + I_5, + I_6, + I_7, + I_8, + I_9, + I_{10}$:



$$\leftarrow \underset{\overset{\uparrow}{CH_3}}{\overset{\overset{CH_3}{\downarrow}}{CH}} \leftarrow (CH_2)_2 \leftarrow CH_3 > \leftarrow \underset{\overset{\uparrow}{CH_3}}{\overset{\overset{CH_3}{\downarrow}}{C}} \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_3 > \leftarrow \overset{\overset{CH_3}{\downarrow}}{CH} \leftarrow (CH_2)_5 \leftarrow CH_3 >$$

$(+I_1)$ $(+I_2)$ $(+I_3)$

$$> \leftarrow (CH_2)_2 \leftarrow \underset{\overset{\nwarrow}{CH_3}}{\overset{\overset{CH_3}{\swarrow}}{CH}} \geqslant \leftarrow (CH_2)_{11} \leftarrow CH_3 ; \leftarrow (CH_2)_9 \leftarrow CH_3 ; \leftarrow$$

$(+I_4)$ $(+I_5)$ $(+I_6)$

$\leftarrow (CH_2)_7 \leftarrow CH_3$; $\leftarrow (CH_2)_6 \leftarrow CH_3$; $\leftarrow (CH_2)_5 \leftarrow CH_3$; $\leftarrow (CH_2)_4 \leftarrow CH_3$

$(+I_7)$ $(+I_8)$ $(+I_9)$: $(+I_{10})$

Il faut aussi tenir compte du fait supplémentaire, particulièrement favorable, qu'à mesure que la chaîne alcoyle R augmente de longueur, la solubilité de ces nouvelles substances fluorées dans les lipoïdes cellulaires est favorisée ; ce fait augmente leur action sur le protoplasme des cellules nerveuses, particulièrement riches en lipoïdes, et par conséquent l'action au niveau du système nerveux.

Les études pharmacodynamiques, qui sont en cours, nous permettront d'établir de nouvelles relations entre la structure électronique de la molécule et les effets pharmacodynamiques.

CONFIRMATION DE LA CONSTITUTION CHIMIQUE PAR L'ANALYSE SPECTRALE EN IR*

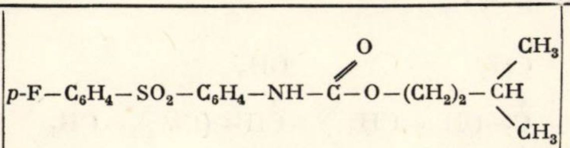
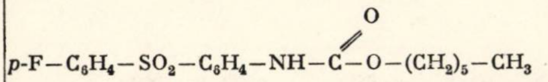
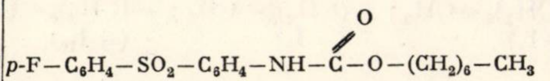
A l'aide d'un spectrophotomètre automatique de type UR_{10} à double faisceau, en utilisant la technique du pastillage en bromure de potassium, nous avons effectué une étude spectrale complète des composés synthétisés, dans le domaine spectral compris entre 400—4000 cm^{-1}.

---

* Les spectres d'absorption en IR ont été effectués par M. Dan Iordache (maître de Conférences à la chaire de Physique de l'Institut Polytechnique de Bucarest) auquel nous exprimons nos vifs remerciements pour son aide precieuse.

Tab

indiquant les attributions pour les bandes (cm−1)

N°	Formule de composé	C−F (1000−−1400)	C_6H_5
II	 $p\text{-}F-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-(CH_2)_2-CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$	1075 1110 1230 1410	ν_4 : (CH)$\delta_{\perp}$ pl.... 690 ν_{14} : (C−H)$\delta_{\|}$ pl. ...1019 ν_{12} : (C−H) v. .....3100 ν_{13} : (C−C) v. .....1485(i)
IV	 $p\text{-}F-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-(CH_2)_5-CH_3$	1078 1110 1230 1240 1405	ν_4 : (C−H)$\delta_{\perp}$ pl. ... 690 ν_{14} : (C−H)$\delta_{\|}$ pl. ...1019 ν_{12} : (C−H) v. .....3085 ν_{13} : (C−C) v. .....1485(i)
VI	 $p\text{-}F-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-(CH_2)_6-CH_3$	1075 1110 1235(i) 1405	ν_4 : (C−H)$\delta_{\perp}$ pl. ... 690 ν_{14} : (C−H)$\delta_{\|}$ pl. ...1019 ν_{12} : (C−H) v. .... 3095 ν_{13} : (C−C) v. .... 1495(i)

Légende : déf. = vibration de déformation, sym. = symétrique ; Am. = amide ;

*** Les bandes sont déplacées vers les petites longueurs d'ondes, à cause des associations intramoléculaires par**

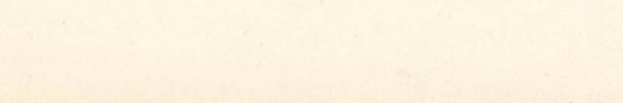
La présence des bandes, correspondant aux principaux groupements actifs en IR, a confirmé les structures proposées (tableau 1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'azide de l'acide p-*F-diphénylsulfonyl*-p'-*carboxylique a* été synthétisé suivant la technique indiquée dans nos recherches antérieures*.

SYNTHÈSE DES NOUVEAUX ESTERS CARBAMIQUES

II. *Le N*-[p'-(p-*fluoro-phénylsulfonyl*)-*phényl*]-*carbamate d'isoamyle* :


$p\text{-}F-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO-O-CH_2-CH_2-\underset{}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}}-CH_3$

leau 1

d'absorption des groupements actifs en I. R.

SO_2	$O=C-NH$	CH_2	CH_3
déf. {515	$C=O$ Am. I 1675*	CH_2 v. sym. 2485(i)	sym. {1375
555(i)	($NH\delta$pl.) Am. II 1535	CH_2 v. asym. 2950	1390
V_1 sym ... 1159	$\delta(C-N)$ Am. III {1270	δ CH_2 1450	asym. 1475(i)
V_2 asym.... 1325	1298		2925
	$\delta(O=C-N)$ Am. IV 755	CH_2 wagg. 1045(i)	
	Am. V 710		
	NH v. 3300		
	$(C-O)$ v. 1185		
déf. {516	$C=O$ Am. I 1670*	CH_2 v. sym. 2840	sym. {1379
570	1695		1389
V_1 sym. 1158	($NH\delta$pl.) Am. II 1535	CH_2 v. asym. {2935	asym. 1490
V_2 asym...... 1325	$\delta(C-N)$ Am. III {1270	2960	
	1290	δ CH_2 1450	
	$\delta(O=C-N)$ Am. IV 755	CH_2 wagg. {1020	
	Am. V 725	1045(i)	v. 2935
	NH v. 3300		
	$(C-O)$ v. 1188		
déf. {515	$C=O$ Am. I {1665*	{2835	sym. {1379
567	1690	2860	1390
V_1 sym. 1155	(NH δ pl.) Am. II 1535	CH_2 v. sym.	asym. 1485
V_2 asym. 1320	$\delta(C-N)$ Am. III {1275	CH_3 v. asym. 2955	
	1295	CH_2 .... 1045(i)	v. 2930
	δ $(O=C-N)$ Am. IV 757		
	Am. V 725		
	NH v. 3300		
	$(C-O)$ v. 1187		

pl. = vibration dans la plane ; v = vibration de valence ; i = (inflexion) des liaisons d'hydrogène.

3 g d'azide de l'acide *p*-fluoro-diphénylsulfonyl-*p'*-carboxylique et 150 ml (excès) d'alcool isoamylique anhydre, fraîchement distillé, ont été chauffés à reflux, pendant 40 mn. On a filtré la solution à chaud et après refroidissement, il s'est séparé un produit huileux jaune, qui a été précipité avec de l'éther. Recristallisé trois fois de l'éthanol-éther, on a obtenu des aiguilles incolores. F°C : 166

Rend. % = 64,2	*Calculé* : N 3,84 %	*Calculé* : S 8,78 %
$C_{18}H_{20}O_4NSF$ (M = 365,4)	*Trouvé* : N 3,93 %	*Trouvé* : S 8,67 %

X. *Le N*-[p′-(p-*fluoro-phénylsulfonyl*)-*phényl*]-*carbamate de dodécyle*

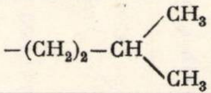
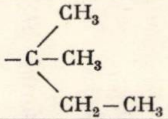
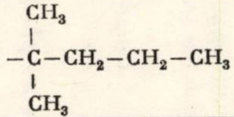
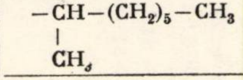
$$(p)\text{-F-}C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO-O-(CH_2)_{11}-CH_3$$

a été synthétisé à partir de 2 g d'azide de l'acide *p*-F-diphénylsulfonyl-*p'*-carboxylique et 100 ml d'alcool dodécylique anhydre, par ébullition à reflux, pendant 70 mn. La solution a été filtrée chaude, réfrigérée sur place et précipitée à l'aide de la ligroïne. On a obtenu

Tableau synoptique 2

Données analytiques et constantes physiques des nouveaux composés synthétisés

$p-F-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO-O-R$

N°	R	Formule et poids moléculaire	Point de fusion et solvant de cristallisation	Rend. %	N%		S%	
					Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
I	$-(CH_2)_4-CH_3$	$C_{18}H_{20}O_4NSF$ (M = 365,4)	135° (éthanol éther)	61,3	3,84	3,95	8,78	8,71
II		$C_{18}H_{20}O_4NSF$ (M = 365,4)	166° (éthanol -éther)	64,2	3,84	3,93	8,78	8,67
III		$C_{18}H_{20}O_4NSF$ (M=365,4)	150° (éthanol absolu)	49,8	3,84	3,90	8,78	8,77
IV	$-(CH_2)_5-CH_3$	$C_{19}H_{22}O_4NSF$ (M = 379,5)	143° (éthanol absolu)	58,5	3,69	3,67	8,45	8.40
V	 $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$C_{19}H_{22}O_4NSF$ (M = 379,5)	186° (éthanol)	52,4	3,69	3,72	8,45	8,39
VI	$-(CH_2)_6-CH_3$	$C_{20}H_{24}O_4NSF$ (M = 393,5)	163° (éthanol absolu)	61,9	3,56	3,64	8,15	8,19
VII	$-(CH_2)_7-CH_3$	$C_{21}H_{26}O_4NSF$ (M = 407,5)	145° (éthanol)	49,3	3,44	3,53	7,87	7,92
VIII	 $-CH(CH_3)-(CH_2)_5-CH_3$	$C_{21}H_{26}O_4NSF$ (M = 407,5)	187° (éthanol absolu)	50,1	3,44	3,55	7,87	7,78
IX	$-(CH_2)_9-CH_3$	$C_{23}H_{30}O_4NSF$ (M = 435,5)	190° (éthanol absolu)	62,4	3,22	3,28	7,36	7,35
X	$-(CH_2)_{11}-CH_3$	$C_{25}H_{34}O_4NSF$ (M = 463,6)	207° (éthanol)	59,8	3,02	3,13	6,92	6,88

des aiguilles fines, jaunâtres qui, après 4 recristallisations répétées, dans l'éthanol absolu, se présentent sous forme d'aiguilles incolores. F°C : 207°. Rend. % : 59,8

$C_{25}H_{34}O_4NSF$ *Calculé* : N 3,02 % *Calculé* : S 6,92 %
(M = 463,6) *Trouvé* : N 3,13 % *Trouvé* : S 6,88 %

Pour les autres composés, synthétisés de manière analogue, nous avons indiqué dans le tableau synoptique 2, les données analytiques, ainsi que les rendements de réaction correspondants.

CONCLUSIONS

On a synthétisé 10 nouveaux esters carbamiques, dérivés de la *p*-fluoro-diphénylsulfone, par dégradation Curtius de l'azide de l'acide *p*-fluoro-diphénylsulfonyl-*p*'-carboxylique, en présence d'alcools aliphatiques, à 5—12 atomes de carbone. La structure des nouveaux composés a été vérifiée par l'analyse élémentaire (N et s) et confirmée par voie spectrale en IR.

On discute l'intérêt que pourraient présenter les nouveaux composés fluorés pour la chimiothérapie, grâce aux particularités structurales de l'atome de fluor, qu'on a introduit dans la molécule de la diphénylsulfone.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *4*, 625—630 (1971)

L'ADSORPTION DE L'URANIUM PAR LES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS EN PRÉSENCE DES ANIONS SO_4^{2-}

S. TĂTARU, B. DAVID et GH. FILIP
Section des Recherches technologiques
pour les Métaux rares,
Boîte postale 35, Bucarest—Măgurele

Reçu le 16 février 1970

Le travail contient les résultats de l'étude de l'adsorption de l'anion uranyl-tricarbonate par les résines échangeuses d'ions des solutions carbonatées en présence du sulfate et on montre l'influence négative de cet anion sur l'adsorption de l'uranium.

Il est connu que les minerais uranifères contiennent presque toujours des quantités variables de sulfures.[1] Le plus fréquemment, le soufre des minerais est lié aux métaux lourds sous forme de pyrite, pyrrhotine, galène, chalcopyrite, etc. L'oxydation de l'anion S^{2-} ou S_2^{2-} de ces minéraux, pendant l'extraction minière ou le traitement chimique, conduit à la formation du soufre élémentaire ou des combinaisons anioniques plus oxydées.

Le traitement alcalin des minerais uranifères et particulièrement la lixiviation de ceux-ci sous pression d'air ou d'oxygène favorisent la conversion du soufre en thiosulfates et sulfates. Pour le cas de la lixiviation alcaline des minerais à la pression atmosphérique l'oxydation du soufre est moins importante ; particulièrement ce phénomène peut être considéré plutôt comme négatif parce qu'il permet la formation des polythionates qui dérangent le traitement ultérieur des solutions uranifères résultées après l'attaque des minerais à chaud avec des solutions aqueuses de carbonate et de bicarbonate de sodium. Une systématisation des données expérimentales nous a permis de proposer antérieurement la succession suivante des étapes de l'oxydation du soufre des minerais :[2]

$$S^{2-} \rightarrow S_2^{2-} \rightarrow S^0 \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

---

[1] I. NININGER et J. GABELMAN, Troisième Conférence Internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, Rapport P/257, Genève, 1964.

[2] S. TĂTARU, *Studii și Cercetări Chim., Acad. București,* **15**, 327 (1967).

L'anion sulfate étant une des combinaisons les plus stables constitue la phase finale de l'oxydation du soufre dans les milieux de carbonate de sodium, bien qu'elle ne soit pas toujours atteinte

$$2FeS_2+8Na_2CO_3+71/O_2+7H_2O\rightarrow 2Fe\,(OH)_3+4Na_2SO_4+8NaHCO_3 \qquad (1)$$

Le sulfate de calcium insoluble qui peut se trouver en quelques matières premières se transforme pendant la lixiviation alcaline en sulfate de sodium soluble

$$CaSO_4+Na_2CO_3\rightarrow CaCO_3+Na_2SO_4 \qquad (2)$$

La pratique a démontré que les solutions obtenues après la lixiviation des minerais uranifères contiennent des anions sulfatiques liés presque toujours par le cation de sodium. Vu que les solutions de carbonate de sodium utilisées pour la lixiviation alcaline sont très fréquemment recyclées, [3,4] le sulfate de sodium peut s'accumuler jusqu'à certaines concentrations dans la phase liquide du système. L'accumulation du sulfate est limitée par l'équilibre qui peut s'établir entre la concentration d'uranyltricarbonate de sodium et d'autres sels de sodium qui se trouvent dans la solution. [5]

Les solutions résultées après la lixiviation alcaline sont considérablement plus pures que les solutions résultées après la lixiviation acide, bien qu'elles puissent contenir quelques dizaines de grammes de sulfate de sodium au maximum par litre. Celui-ci peut déranger les opérations ultérieures du traitement, en particulier la séparation de l'uranium à l'aide des résines échangeuses d'ions. Il est très probable que la présence de l'anion SO_4^{2-} dans les jus uranifères dérangera l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions en égale mesure pour l'adsorption des solutions claires et pour l'adsorption des pulpes (RIP process). Les recherches présentées ci-dessous se sont proposé à établir l'influence de l'anion SO_4^{2-} sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions bases fortes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'étude de l'adsorption de l'uranium des solutions carbonatées en présence des anions sulfatiques a été effectuée en utilisant pour l'adsorption la résine échangeuse d'ions Amberlite IRA-400 ayant des groupes actifs d'ammonium quaternaire et la Varion AP, une résine aux groupes actifs pyridiniques. Les deux résines ont été initialement chargées avec le contre-ion chlore, en utilisant les procédés connus. [6] Des quantités égales de résine (3 ml de chacune), ont été mises en contact en conditions statiques, par agitation à l'aide d'un stirer qui assurait une vitesse de 300 tours/mn, avec des solutions d'uranyltricarbonate de sodium.

---

[3] A. P. Zephirov, B. V. Nevski et G. F. Ivanov, « Zavoy po pererabotka uranovych rud v kapitalisticheskich stranech », Atomizdat, Moscou, 1962, p. 241.

[4] L. A. Mc. Claine, E. P. Ballurinkel et J. C. Huggins, Première Conférence Internationale sur l'Utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, Rapport P/525, Genève, 1955.

[5] F. Bunuş, I. Matei, C. Matyas, S. Neciu, V. Sporea et S. Tătaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 729 (1969).

[6] S. Tătaru, B. David et Gh. Filip, *Rev. Roumaine Chim.*, 6, 787 (1968).

La teneur en uranium dans la phase liquide et également la teneur en carbonate libre dans les solutions ont été maintenues constantes tandis que la concentration de l'anion sulfatique a été variée suivant les nécessités de l'expérience.

La saturation de la résine avec d'uranium a été réalisée en plusieurs étapes pour chaque expérience. La résine échangeuse d'ions fraîche a été mise en contact avec la solution uranifère initiale, dans les conditions mentionnées ci-dessus, pendant 30 mn, après quoi on a arrêté l'agitation et on a séparé les phases par décantation et dans la solution épuisée en a déterminé la concentration d'uranium. La résine résultée après la première étape de mise en contact a été soumise à l'agitation avec une quantité égale de solution fraîche. Les contacts successifs ont été répétés jusqu'à l'obtention dans la solution «épuisée», de concentrations d'uranium égales à la concentration initiale, preuve que la résine n'adsorbe plus d'uranium ce qui signifie qu'on a atteint, pour les conditions données, la capacité statique de saturation de la résine échangeuse d'ions.

Les expériences effectuées avec des solutions ayant la même concentration d'uranium ont été terminées le jour même de leur commencement. On a cherché d'éviter ainsi l'influence d'un réarrangement possible de l'uranium dans les granules de résine dû à l'autodiffusion.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 1 et 2 et la figure 1 pour la résine échangeuse d'ions Amberlite IRA-400 et dans les tableaux 3 et 4 et la figure 2 pour la Varion AP.

Tableau 1

Concentration de l'uranium dans les solutions contenant du Na_2SO_4 après chaque contact avec la résine Amberlite IRA-400 (mg/l)

Nº du contact	Concentration du Na_2SO_4 dans la solution initiale, g/l						
	0,00	1,00	5,00	10,00	20,00	40,00	80,00
I	14,7	15,22	48,10	110,60	182,70	311,5	340,40
II	36,5	59,01	165,40	220,30	257,30	360,9	417,20
III	156,9	214,70	214,70	357,70	342,30	407,50	402,00
IV	336,7	350,40	387,10	387,30	376,90	424,00	400,70
V	339,0	397,40	401,60	415,50	383,40	429,50	402,00
VI	409,5	416,00	410,70	418,10	376,90	441,90	409,00
VII	414,7	414,20	412,10	414,30	380,80	402,00	384,30
VIII	422,6	396,40	401,60	409,20	383,40	399,30	395,20

Tableau 2

Uranium adsorbé dans chaque étape par la résine Amberlite IRA – 400 des solutions carbonatées contenant du Na_2SO_4(mg)

Nº du contact	Concentration du Na_2SO_4 dans la solution initiale, g/l						
	0,00	1,00	5,00	10,00	20,00	40,00	80,00
I	97.68	97,56	89,10	77,22	50,10	19,06	12,76
II	92,29	86,82	60,36	47,89	27,41	9,41	−6,03
III	62,84	48,68	31,13	16,68	11,00	−2,01	−2,32
IV	18,79	15,43	6,05	9,43	2,52	−6,05	−2,01
V	3,53	3,92	0,05	2,52	0,93	−7,39	−2,32
VI	0,95	0,00	0,27	1,88	2,52	−10,43	−1,59
VII	−0,31	1,76	0,07	0,36	1,57	−2,79	2,01
VIII	−0,23	4,16	0,05	4,06	0,93	0,00	−0,66

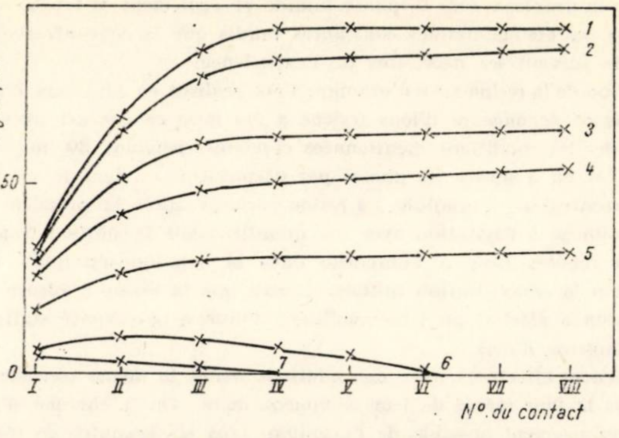


Fig. 1. — L'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions Amberlite IRA-400 des solutions ayant les concentrations de Na_2SO_4 (en g/l).
1, 0.00; *2*, 1,00; *3*, 5,00; *4*, 10,00; *5*, 20,00; *6*, 40,00; *7*, 80,00.

Tableau 3

Concentration de l'uranium dans les solutions contenant du Na_2SO_4 après chaque contact avec la résine Varion AP(mg/l)

N° du contact	Concentration du Na_2SO_4 dans la solution initiale, g/l							
	0,00	1,00	2,50	5,00	10,00	20,00	40,00	80,00
I	34,70	34,30	34,10	49,80	86,62	150,90	233,90	342,50
II	47,46	47,40	80,00	99,70	164,00	229,60	284,70	390,60
III	94,60	156,30	162,70	195,50	240,10	292,60	325,50	404,20
IV	209,40	218,10	242,70	267,70	291,40	328,10	341,20	404,20
V	297,00	290,40	313,60	320,20	341,20	342,50	346,50	441,00
VI	343,00	338,30	341,20	343,90	353,00	379,20	353,80	420,00
VII	344,30	352,20	355,60	372,70	372,70	370,10	355,60	425,20
VIII	351,00	376,60	367,50	380,60	362,20	385,50	355,60	426,30

Tableau 4

Uranium adsorbé dans chaque étape par la résine Varion AP des solutions contenant du Na_2SO_4 (mg)

N° du contact	Concentration du Na_2SO_4 dans la solution initiale, g/l							
	0,00	1,00	2,50	5,00	10,00	20,00	40,00	80,00
I	92,88	93,00	92,82	89,06	80,06	64,31	26,02	18,99
II	90,12	90,10	81,68	76,84	61,10	45,03	18,66	7,20
III	78,12	63,00	61,42	53,38	42,46	29,59	12,74	3,87
IV	49,50	47,85	41,82	35,69	29,89	20,89	10,46	3,87
V	28,53	30,13	24,45	22,83	17,69	17,37	9,70	−5,14
VI	17,26	18,30	17,69	17,03	14,79	8,38	8,64	0,00
VII	16,94	14,90	14,16	9,97	9,97	10,60	8,38	−1,27
VIII	15,30	9,01	11,24	8,03	12,54	6,83	8,38	−1,54

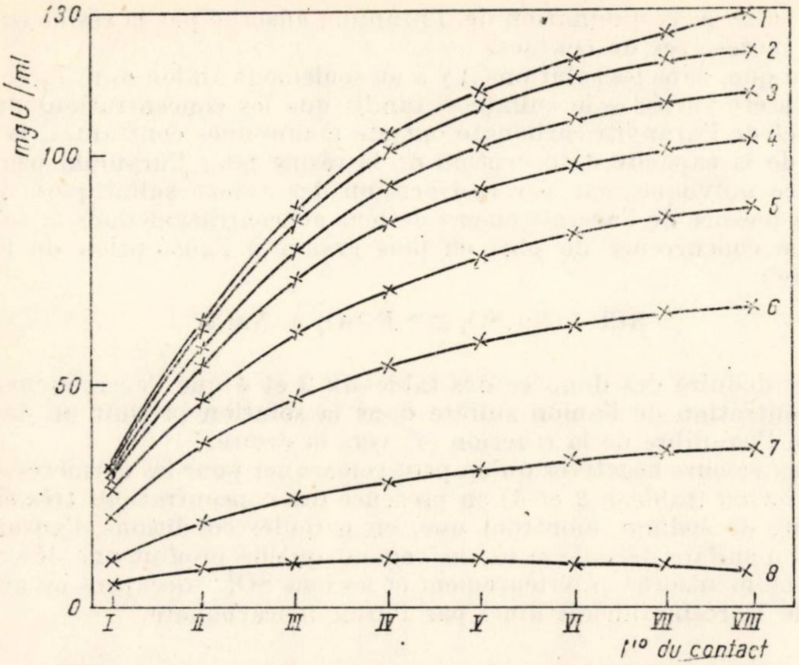


Fig. 2. — **L'adsorption de l'uranium par la résine échangeuse d'ions Varion AP des solutions ayant les concentrations de Na_2SO_4 (en g/l).**
1, 0,00; *2*, 1,00; *3*, 2.50; *4*, 5,00; *5*, 10,00; *6*, 20,00; *7*, 40,00; *8*, 80,00.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résines échangeuses d'ions expérimentées sont considérées parmi les plus sélectives pour l'uranium, ce qui explique leur utilisation à l'échelle industrielle pour la séparation de l'uranium. Pour le cas de la lixiviation alcaline cette utilisation peut être expliquée par la propriété des groupes actifs de la résine d'adsorber l'uranium, plus ou moins sélectivement sous forme de l'anion uranyltricarbonate :

$$4\overline{RCl} + Na_4[UO_2(CO_3)_3] \rightarrow \overline{R_4\, UO_2(CO_3)_3} + 4NaCl \qquad (3)$$

ou R représente la carcasse cationique de la résine (la phase résine est marquée dans tous les cas par une ligne).

L'accroissement de la concentration rémanente d'uranium dans la solution après chaque contact (tableaux 1 et 3) s'explique par la réduction graduelle de l'adsorption de l'uranium au fur et à mesure de la saturation avec uranium de la résine échangeuse d'ions. L'influence des anions sulfatiques sur l'adsorption de l'uranium est mise en évidence par les données des tableaux 2 et 4.

Ainsi, on peut observer que, concomitamment avec l'accroissement de la concentration du sulfate de sodium dans la phase liquide du système s'accroît la concentration rémanente d'uranium dans la solution comme suite à la diminution de l'uranium adsorbé par la résine dans les étapes successives de contact.

Vu que, dans les solutions il y a eu seulement un ion dont la concentration a été variée — le sulfate — tandis que les concentrations du carbonate et de l'uranyltricarbonate ont été maintenues constantes, la diminution de la capacité d'adsorption de la résine pour l'uranium peut être expliquée univoquement par l'adsorption des anions sulfatiques, qui au fur et à mesure de l'accroissement de leur concentration dans la solution font une concurrence de plus en plus grande à l'adsorption de l'anion uranifère :

$$\overline{RCl} + Na_2SO_4 \rightleftarrows R_2SO_4 + NaCl \qquad (4)$$

On peut déduire des données des tableaux 2 et 4 que l'accroissement de la concentration de l'anion sulfate dans la solution produit un déplacement de l'équilibre de la réaction (4) vers la droite.

Les valeurs négatives qu'on peut remarquer pour les dernières étapes de saturation (tableau 2 et 4) en présence des concentrations très élevées de sulfate de sodium montrent que, en pareilles conditions, l'adsorption de l'anion sulfate découle si intensivement qu'elle produit une désorption de l'uranium adsorbé antérieurement et les ions SO_4^{2-} occupent les groupes actifs de la résine libérés ainsi par l'uranyltricarbonate

$$\overline{R_4UO_2(CO_3)_3} + 2Na_2SO_4 \rightarrow Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2\overline{R_2SO_4} \qquad (5)$$

Cette observation permet d'affirmer qu'en déplaçant vers la droite l'équilibre de la réaction (5) les anions sulfatiques produisent l'élution de l'uranium et qu'ils pourraient être utilisés comme réactif d'élution de l'uranium pour les résines échangeuses d'ions données. Ainsi, l'influence négative des anions sulfatiques sur l'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions peut conduire à des conclusions utiles pour la deuxième étape technologique de l'échange ionique : l'élution.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 4, 631—639 (1971)

LA DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE L'URANIUM DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX PAR LA MESURE DES RADIATIONS *ALPHA*, *BÊTA* ET *GAMMA*

I. NIEDERKORN

Centre de Recherches pour les Métaux radioactifs
Bucarest, 109, Calea Victoriei

Reçu le 4 juin 1970

L'analyse par spectrométrie *gamma* des échantillons obtenus par le traitement d'un minerai d'uranium à l'acide sulfurique ou à la solution de carbonate de sodium et d'une solution nitrique d'uranium impure par le TBP a permis d'établir la répartition des descendants de désintégration de l'uranium dans les différentes phases liquides et solides. Pour chaque traitement effectué, les descendants d'uranium et spécialement le thorium sont différemment répartis dans les phases étudiées. Les résidus et les solutions se trouvent, en comparaison du contenu naturel des éléments radioactifs dans le minerai, dans un état de déséquilibre. Au cas des solutions, l'équilibre U^{238} — Th^{234} est retrouvé après 4—5 mois. Ce comportement des descendants de l'uranium fait que la détermination exacte de l'uranium par des mesures radiométriques globales *alpha*, *bêta* ou *gamma* soit possible seulement dans le cas où l'équilibre naturel est atteint.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Dans les travaux de prospection, d'exploitation et d'usinage des minerais d'uranium jusqu'au combustible nucléaire, ainsi que dans les recherches technologiques dans ce domaine, la détermination rapide semi-quantitative et quantitative de l'uranium est un problème technique-économique important.

Bien que les méthodes chimiques et physico-chimiques utilisées dans ce but [1,2] soient suffisamment précises étant appliquées avec des résultats satisfaisants, néanmoins elles présentent par rapport à la méthode radiométrique directe une série des désavantages, à savoir: longue durée, réactifs couteux, laboratoires bien dotés, et personnel qualifié.

La méthode radiométrique *gamma* s'applique dans le cas des minerais d'uranium tant pour les analyses, que pour la réalisation des techno-

---

[1] «Analiticheskaya khimia urana», chap. IV, VI, Izd. Acad. Nauk S.S.S.R., Moscou, 1965.

[2] V. K. Markov, E. A. Vernyi, A. V. Vinogradov, S. V. Elinson, A. E. Kligin et I. V. Moisev, «Urani metody evo opredelenya», chap. IV, V, VI, VII, Atomizdat, Moscou, 1964.

Tableau 1

Caractéristiques fondamentaux des éléments radioactifs naturels de la famille d'uranium

Nº crt.	L'élément ou l'isotope		symbole		Nº atomique	Masse atomique	Période	Constante de désintégration $\lambda.s^{-1}$	Teneur à l'équilibre % par rapport à l'uranium	Désintégration
	élément	isotope	élément	isotope						
	Série d'Uranium — radium									
1	Uranium	Uranium I	U	U1	92	238	$4,49.10^{9}$ ans	$4,89.10^{-18}$	100	α
2	Thorium	Uranium X_1	Th	UX_1	90	234	24,101 jours	$3,329.10^{-7}$	$1,45.10^{-9}$	β
3	Protactinium	Uranium X_2	Pa	UX_2	91	234	1,14 min	$1,01.10^{-2}$	$4,77.10^{-14}$	β
4	Uranium	Uranium II	U	UII	92	234	$2,522.10^{5}$ ans	$8,715.10^{-14}$	$5,52.10^{-3}$	α
5	Thorium	Uranium	Th	Io	90	230	$8,3.10^{4}$ ans	$2,6.10^{-13}$	$1,82.10^{-3}$	α
6	Radium	Radium	Ra	Ra	88	226	1590 ans	$1,38.10^{-11}$	$3,37.10^{-5}$	α
7	Radon	Radon	Rn	Rn	86	222	3,825 jours	$2,98.10^{-6}$	$2,18.10^{-10}$	α
8	Polonium	Radium A	Po	RaA	84	218	3,05 min	$3,79.10^{-3}$	$1,17.10^{-13}$	α
9	Plomb	Radium B	Pb	RaB	82	214	26,8 min	$4,31.10^{-4}$	$1,02.10^{-12}$	β
10	Astatin	Astatin	At	At	85	218	1,7 s	$4,010.10^{-1}$	$4,00.10^{-19}$	α
11	Bismuth	Radium C	Bi	RaC	83	214	19,7 min	$2,86.10^{-4}$	$7,51.10^{-13}$	β
12	Radon	Radon 218	Rn	Rn^{218}	86	218	$1,9.10^{-2}$ s	$4,65.10^{-3}$	$3,80.10^{-24}$	α
13	Polonium	Radium C'	Po	RaC'	84	214	$1,55.10^{-4}$ s	$4,47.10^{3}$	$9,84.10^{-20}$	α
14	Thalium	Radium C''	Tl	RaC''	81	210	1,32 min	$8,75.10^{-3}$	$1,97.10^{-17}$	β
15	Plomb	Radium D	Pb	RaD	82	210	22 ans	$1,0.10^{-9}$	$4,32.10^{-7}$	β

16	Bismuth	Radium E	Bi	RaE	83	210	5,0 jours	$1,60.10^{-6}$	$2,70.10^{-10}$	β
17	Polonium	Polonium	Po	Po	84	210	140 jours	$5,73.10^{-8}$	$7,54.10^{-9}$	α
18	Thalium	Thalium 206	Tl	Tl^{206}	81	206	4,23 mn	$2,73.10^{-3}$	$7,76.10^{-21}$	β
19	Plomb	Radium G	Pb	Ra G	82	206	Stabilité			
	Série d'actinides									
20	Uranium	Actiouranium	U	AcU	92	235	$7,13.10^{8}$ ans	$3,08.10^{-17}$	$7,22.10^{-1}$	α
21	Thorium	Uranium Y	Th	UY	90	231	25,51 h	$7,548.10^{-6}$	$2,89.10^{-12}$	β
22	Protactinium	Protactinium	Pa	Pa	90	231	$3,2.10^{4}$ ans	$6,87.10^{-13}$	$3,18.10^{-5}$	α
23	Actinium	Actinium	Ac	Ac	89	227	21,7 ans	$1,01.10^{-9}$	$2,13.10^{-8}$	β
24	Thorium	Radiuactinium	Th	RdAc	90	227	18,9 jours	$4,24.10^{-7}$	$5,00.10^{-11}$	α
25	Francium	Actinium K	Fr	AcK	87	223	21,0 mn	$5,50.10^{-4}$	$4,60.10^{-16}$	β
26	Radium	Actinium X	Ra	AcX	88	223	11,4 jours	$7,04.10^{-7}$	$3,00.10^{-11}$	α
27	Radon	Actinon	Rn	Rn	86	219	3,92 s	$1,77.10^{-1}$	$1,17.10^{-16}$	α
28	Polonium	Actinium A	Po	AcA	84	215	$1,83.10^{-3}$ s	$3,79.10^{-2}$	$5,37.10^{-20}$	β
29	Plomb	Actinium B	Pb	AcB	82	215	36,1 mn	$3,20.10^{-4}$	$6,24.10^{-14}$	
30	Astatin	Astatin 215	At	At^{215}	85	215	1.10^{-4} s	$1,0.10^{4}$	$1,00.10^{-26}$	α
31	Bismuth	Actinium C	Bi	AcC	83	211	2,16 mn.	$5,35.10^{-3}$	$3,73.10^{-15}$	α
32	Polonium	Actinium C′	Po	AcC′	84	211	$5,0.10^{-3}$ s	$1,4.10^{2}$	$5,00.10^{-22}$	α
33	Thalium	Actinium C″	Tl	AcC″	81	207	4,76 mn.	$2,43.10^{-3}$	$8,03.10^{-15}$	β
34	Plomb	Actinium D	Pb	AcD	82	207	Stabilité			

logies de classement.[3] Bien que l'application de cette méthode dans la technique minière présente des avantages économiques, la précision ne dépasse pas, en moyenne, 15 % à cause de la variation de la capacité d'absorption de la radiation par le minerai, qui est fonction de la composition chimique-minéralogique, de la granulation et de la répartition de l'uranium dans la masse du minerai.

Il faut remarquer que la détermination de la concentration d'uranium par la mesure *gamma*, *bêta* ou *alpha* totale, est possible seulement lorsque tous les emetteurs mentionnés dans le tableau 1 sont présents dans l'uranium, dans les proportions indiquées.

L'application de la mesure des radiations *alpha* et *bêta* dans le cas des minerais est moins rationnelle à cause de leur grande absorption dans le minerai. Dans le cas des matériaux avec une teneur plus élevée en uranium, qui sont obtenus pendant les processus technologiques de fabrication du combustible nucléaire et dans les recherches du même domaine, les mesures *alpha* ou *bêta* deviennent plus efficaces.

En partant de ces considérations, on a fait de propositions concernant le dosage de l'uranium dans les produits solides et dans les solutions,[4,5] par la mesure de la radiation totale *alpha* ou *bêta*. Il est évident que l'application de telles méthodes exige la connaissance précise des émetteurs présents et leur concentration dans le matériau qui diffère, en général, de celui correspondant à l'équilibre radioactif naturel.

En vertu d'un raisonnement simple on peut supposer que par le traitement d'un minerai d'uranium ou d'une substance contenant de l'uranium à différents agents, la répartition des éléments dans les différentes phases se produit conformément à l'équilibre chimique déterminé par les propriétés physico-chimiques du matériel ou des réactifs utilisés.

Etant donné la complexité accentuée des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans les systèmes réels de telle sorte, il est difficile de prévoir théoriquement la répartition quantitative des éléments radioactifs de la famille de l'uranium dans les différentes phases. C'est pourquoi on a eu recours aux déterminations de spectrométrie *gamma*.[6] Dans les expériences effectuées on a tenu compte des procédés physico-chimiques les plus fréquemment utilisés dans la technologie du combustible nucléaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET DISCUSSIONS

Le mode opératoire à été le suivant : le minerai ou le matériel comprenant de l'uranium (de provenance roumaine) a été traité dans les conditions mentionnées ci-dessus, puis la phase solide et la phase liquide ont été quantitativement séparées, et soumises immédiatement aux analyses spectrométriques *gamma*, répétées plusieurs fois, à des intervalles de temps allant jusqu'au maximum 178 jours.

---

[3] V. V. Alexeev, «Radiometricheskye metody poiskov i razvetki uronovih rud», chap. I, XIII, XVI, Gosgeolizdat, Moscou, 1957.

[4] F. Bunuș et I. Matei, *Rev. Roumaine Chim.*, 14, 333 (1969).

[5] I. Niederkorn, Innovation n° 7/1969, TMR-OEG.

[6] I. Kaplan, «Nuclear Physics», chap. I, III, IV, Pergamon Press, Londres, 1953.

De cette manière trois séries de déterminations ont été effectuées dans différentes conditions physico-chimiques de traitement.

1. Le minerai d'uranium, broyé jusqu'à 0,075 mm, a été traité à une solution d'acide sulfurique (70 g/l), pendant 6 heures à 25—30°, avec agitation permanente. Ces conditions sont caractéristiques du procédé acide de traitement du minerai d'uranium.

Après la séparation du résidu par filtration et lavage, la solution a été évaporée à sec. La solution et le résidu du minerai ont été soumis à l'analyse spectrométrique *gamma*, immédiatement après le traitement chimique et après 6, 12, 20, 34 et 161 jours.

2. Le même minerai a été lixivié par une solution de carbonate de sodiu, (40 g/l) et de bicarbonate de sodium (20 g/l), pendant 60 heures à 60° avec agitation permanente dans un courant d'air, ce qui correspond aux conditions du traitement alcalin du minerai d'uranium.

La séparation des phases, la préparation des échantillons et les analyses spectrométriques *gamma* ont été faites de la même façon que précédemment (mais après 2, 7, 23, 42 et 145 jours après la fin de la lixiviation).

La solution aqueuse a été évaporée à sec et après les opérations de purification, le résidu a été soumis à des analyses, répétées à des intervalles de 3, 7, 13 et 178 jours.

Les déterminations ont été faites à l'aide d'un analyseur d'amplitude (SA-40) à 400 canaux, muni d'un détecteur de NaI (Tl). Pour le minerai on a utilisé aussi un détecteur de Ge (Li)*.

Les résultats des mesures spectrométriques *gamma* obtenus dans les expériences décrites sont donnés dans le tableau 2.

La hauteur des pics est indiquée pour une durée d'exposition de 60 minutes et pour 100 g d'uranium dans l'échantillon.

Dans la troisième colonne du tableau 2 on présente la hauteur des pics identifiés à un détecteur de Ge (Li) dans un échantillon du minerai qui a été traité après l'analyse spectrométrique *gamma* par voie alcaline et acide. Les radiations avec une énergie supérieure à 1120 KeV ne sont pas mentionnées dans le tableau parce qu'elles appartiennent toutes au bismuth 214, déjà indiqué par des niveaux énergétiques inférieurs.

Dans la quatrième colonne on présente les pics identifiés au résidu de la solution résultée du traitement du minerai à l'acide sulfurique, après 6 jours et dans la 5e colonne après 162 jours.

Les données présentées révèlent qu'après l'attaque sulfurique, dans la solution passent seulement l'uranium, le thorium et le protactinium. On constate que la hauteur des pics caractéristiques du thorium s'est accrue dans le délai de contrôle (154 jours) de 1,35 fois, ce qui montre que dans la solution a été extraite une quantité de thorium inférieure à celle qui correspond à l'équilibre naturel.

Dans la 6e colonne on présente les données obtenues par l'analyse de la solution (résidu) qui provient par la lixiviation du minerai d'uranium avec une solution de carbonate de sodium ; l'analyse a été faite après 2 jours. Dans la 7e colonne sont indiquées les données obtenues après 143 jours. Les pics identifiés sont les mêmes que dans le cas de la solu-

---

* Les analyses ont été effectuées à l'Institut de Physique Atomique, dans le Laboratoire de Métrologie des Radionuclides par L. Grigorescu, Constanța Ionescu et R. Dumitrescu.

Tableau 2

Résultats des analyses spectrographitiques gamma avant et après leur traitement chimique

N° crt	Energie de radiation γ KeV	Elément	Niveau de l'amplitude des pics										
			Minerai	Sol. 1		Sol. 2		Rés. 1		Rés. 2		Sol. 3	
				t_1=6 jours	t_f = 161j.	t_1 = 2j.	t_f = 145 j.	t_1 = 6 j.	t_f= 161j.	t_1 = 2j.	t_f= 145 j.	t_1 = 3 j.	t_f= 178 j.
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	47	^{210}Pb + ^{238}U	6 160	0	0	0	0	7400	7 600	6 240	0	0	0
2	64	^{234}Th	10 100	14 800	20 090	5 150	61 000	0	0	0	0	124 600	438 000
3	84	^{231}Th	13 480	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	93	^{234}Th+^{235}U	15 750	18 900	24 900	10 100	71 000	0	0	0	0	562 000	1 765 000
5	63+93	^{234}Th + ^{235}U	—	0	0	0	0	18 640	19 000	18 400	18 950	0	0
6	112	^{235}U + Kx	7 240	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	147	^{235}U + ^{223}Ra	7 500	3 730	3 690	6 310	9 500	4 000	4 060	3 300	3 460	101 000	109 200
8	154	^{223}Ra	6 780	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	164	^{231}Th	5 900	0	0	0	0	4 080	3 990	3 170	3 480	0	0
10	186	^{226}Ra + ^{235}U	11 600	6 750	6 760	18 400	19 500	5 000	5 250	4 170	4 380	367 000	368 000
11	205	^{235}U	4 240	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	242	^{214}Pb	7 360	0	0	0	0	4 340	440	3 280	3 540	0	0
13	259	^{214}Pb	2 660	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	271	^{223}Ra +^{219}Rn	2 660	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	295	^{217}Pb + ^{231}Pa	9 900	0	0	0	0	4 920	5 280	3 730	4 260	0	0
16	352	^{214}Pb + ^{211}Bi		0	0	0	0	5 900	5 890	4 420	4 890	0	0
17	610	^{217}Bi	5 850	0	0	0	0	2 370	2 200	1 680	1 900	0	0
18	666	^{291}Bi	604	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	765	^{231}Pa	1 200	—	3 200	0	5 800	0	0	0	0	0	81 500
20	769	^{214}Bi	—	0	0	0	0	560	558	390	465	0	0
21	787	^{214}Bi	468	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	935	^{214}Bi	440	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23	1120	^{214}Bi	672	0	0	0	0	420	420	306	325	0	0

tion acide, mais les pics du thorium se sont accrus de 11,8 fois dans le délai du contrôle, ce qui montre que, dans ce cas, dans la solution a passé une quantité de thorium beaucoup plus réduite que dans le cas de la lixiviation. Ce fait est parfaitement explicable par la solubilité du thorium, qui est beaucoup plus grande dans l'acide sulfurique que dans la solution de carbonate de sodiu.

Dans le tableau 2 on constate que pour les deux échantillons (la solution — 1 et la solution 2) seulement les éléments qui se trouvent dans la première partie de la série de désintégration ont subi une solubilisation partielle. Par les deux manières de traitement du minerai, les séries de désintégration sont pratiquement divisées en deux : dans la solution on trouve tous les élements jusqu'au radium et dans le résidu les éléments à partir du radium jusqu'au thalium.

Dans les colonnes 8—11 on présente les résultats des déterminations du résidu minéral après les deux traitements chimiques. On observe que la hauteur des pics et la présence des isotopes ne sont pas identiques à celles mentionnées dans la 3e colonne ce qui est dû au fait que les mesures ont été effectuées à l'aide du détecteur NaI (TI) et pour le minerai on a utilisé le détecteur Ge (Li).

La 12e colonne comprend les résultats de la détermination sur la solution purifiée (la solution 3), effectuée après 3 jours et la colonne 13 après 175 jours. On constate la présence des mêmes éléments que dans le cas des solutions 1 et 2. Les pics caractéristiques du thorium dans

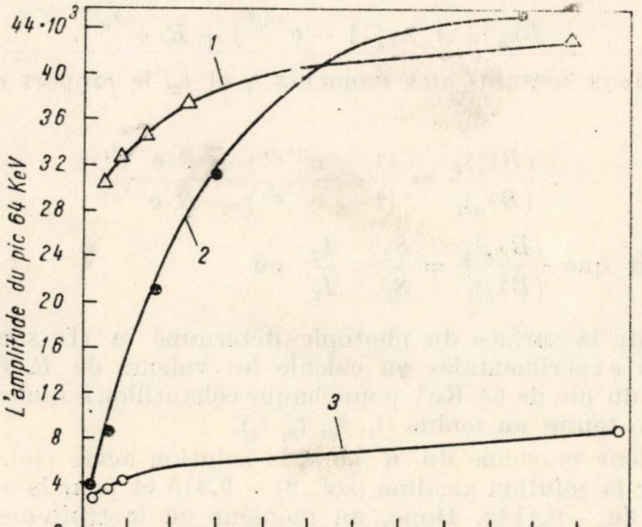


Fig. 1.—La croissance en temps de l'amplitude du pic de 64 KeV.

1, Solution acide (sol. 1);
2, Solution alcaline (sol. 2);
3, Solution pure (sol. 3).

ce cas-là se sont accrus de 3,5 fois pendant le délai du contrôle, ce qui montre qu'après la purification par le TBP le produit purifié contient une quantité beaucoup plus petite que la quantité caractéristique de l'état d'équilibre naturel.

Dans la figure 1 on présente l'accroissement de la hauteur des pics de 64 KeV pour les trois résidus des solutions étudiées. Les données ont été calculées pour 60 minutes d'exposition et pour 1 g d'uranium contenu dans les échantillons. On voit bien que la répartition du thorium dans les différentes phases liquides après le traitement du minerai, ou du sel brut d'uranium, est nettement différentiée.

L'accroissement du pic suit la loi exprimée par la formule :

$$B\lambda_B = \frac{\lambda_B}{\lambda_B - \lambda_A} \cdot A_0\, \lambda_A (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) + B_0\, \lambda_B \cdot e^{-\lambda_B t}$$

où A_0 et B_0 — nº d'atomes d'uranium et de thorium au moment de leur séparation vis-à-vis de l'état d'équilibre naturel

$(t = 0)$.

B — nº d'atomes de thorium au moment «t» après la séparation ;

λ_A et λ_B — les constantes de désintégration d'uranium et du thorium.

Vu que $\lambda_A \ll \lambda_B$ et si nous notons $\frac{B_0\, \lambda_B}{A_0\, \lambda_A} = R$ on obtient l'expression

$$B\lambda_B = A_0 \lambda_A [(1 - e^{-\lambda_B t}) + R \cdot e^{-\lambda_B t}].$$

Pour deux mesures aux moments t_1 et t_2, le rapport d'activité du Th^{234} sera

$$\frac{(B\lambda_B)_2}{(B\lambda_B)_1} = \frac{(1 - e^{-\lambda_B t_2}) + R \cdot e^{-\lambda_B t_2}}{(1 - e^{-\lambda_B t_1}) + R \cdot e^{-\lambda_B t_1}}$$

Du fait que $\frac{(B\lambda_B)_2}{(B\lambda_B)_1} = \frac{S_2}{S_1} = \frac{I_2}{I_1}$ où

«S» représente la surface du photopic déterminé et «I» son amplitude, des données expérimentales on calcule les valeurs de R. On a mesuré l'amplitude du pic de 64 KeV pour chaque échantillon à quatre intervalles différents de temps au moins (t_1, t_2, t_3, t_4).

La valeur moyenne du R pour la solution acide (sol. 1) a été de 0,6503, pour la solution alcaline (sol. 2) —0,315 et pour la solution purifiée (sol. 3) de —0,1142. Donc, au moment où le traitement chimique est fini la quantité du thorium est absolument différente dans chaque solution, et différente de la quantité qui correspond à l'état d'équilibre naturel.

En ce qui concerne les possibilités de déterminer la concentration d'uranium par la mesure de la radiation *bêta* on peut dire que :

1. Du fait que la quantité de thorium dans les différents produits s'accroît continuellement pendant plus de 120 jours, l'activité *alpha*

ou *bêta* sera très différente pour la même concentration d'uranium en fonction du temps.

2. Bien que la croissance de la concentration du thorium d'un état de déséquilibre jusqu'à l'état d'équilibre suive, en général, une loi bien connue, on ne peut l'appliquer, même si l'on connaît le moment où le déséquilibre intervient, à cause de la concentration initiale inconnue du thorium qui dépend des conditions physico-chimiques du traitement (réactifs utilisés, température, durée, etc.).

En pratique, quand il faut déterminer la concentration d'uranium, les conditions du traitement sont très différentes.

Il s'ensuit que par la mesure de la radioactivité totale *bêta*, on peut déterminer la concentration d'uranium seulement dans le cas où les descendants de désintégration se trouvent dans l'état d'équilibre naturel, c'est-à-dire, aux produits qui n'ont subi aucun traitement physico-chimique pendant 150 jours avant l'analyse.

CONCLUSIONS

1. Par le traitement du minerai d'uranium à l'acide sulfurique ou au carbonate de sodium, c'est seulement l'uranium, le thorium et le protactinium qui passent dans la phase liquide. Dans le résidu minéral restent tous les autres produits de désintégration en commençant par le radium.

2. Après le traitement du minerai d'uranium, dans la phase liquide, l'uranium, le thorium et le protactinium se trouvent dans un état de déséquilibre. Le degré de déséquilibre des solutions est différent en fonction des conditions du traitement.

3. Par la purification d'un concentré technique (équilibré) par TBP, dans la phase liquide finale on retrouve seulement l'uranium, le thorium et le protactinium dans un rapport de désintégration non équilibré.

4. On démontre que la mesure de la radiation *alpha* ou *bêta* des produits qui contiennent de l'uranium et qui ont subi des traitements physico-chimiques ne peut être utilisée pour la détermination de la concentration d'uranium (au moins quatre mois après le traitement), les rapports entre les émetteurs des radiations étant pratiquement inconnus.

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

ORSZÁGOS [illegible] KÖNYVTÁR [illegible]

1971 JUN 14

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei; IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÂLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 30 lei.

I.P.I. — c. 2141

| 43 436 |

Lei 25.—

F 1103

R

[illegible]

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

07

TOME 16
Nº 5
Mai 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

16, 641 – 778 (1971), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

I. G. MURGULESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. EM. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; Pr G. OSTROGOVICI, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, D. I. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à Întreprinderea de comerţ exterior — LIBRI, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Tome 16, N° 5 mai 1971

Page

RODICA VÎLCU and I. CIOCĂZANU, Calorimetric kinetics. III. Hydrolysis of the acetyl chloride 643–648

IRINA CORNEA et ST. PERIȘANU, Sur la résistance à la corrosion des fontes au nickel . . . . 649–655 R

E. SEGAL, ELENA COSTEANU and D. MANOLESCU, The study of the equilibria in the oxygen-oxide system 657–662

E. PETROVICI, A. FERENCZ and C. DRĂGULESCU, The influence of ligand configuration on the complexing properties of the meso and racemic 2,3-diaminosuccinic acids 663–666

P. SPACU, CONSTANȚA GHEORGHIU, O. CONSTANTINESCU and I. PASCARU, ESR study of some copper (II) coordination compounds with substituted biguanides. II 667–679

D. COSTACHE, Kinetic determination of cobalt traces. VII. With direct brilliant orange . . . . 681–685 R

CONST. GH. MACAROVICI et L. CZEGLÉDI, Combinaisons complexes avec des hydroxyacides. XVI. L'obtention des complexes de l'oxychlorure de zirconium avec l'acide D-gluconique 687–694

CS. VÁRHELYI, I. GĂNESCU und DIDINA OPRESCU, Neue rhodanylatähnliche Verbindungen mit Benzylamin 695–703

L. FILIPESCU and E. PINCOVSCHI, Considerations concerning the equilibrium of the $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$ system. II. The determination of optimum conditions for the crystallization process of potassium bicarbonate 705–708

C. UNGUREANU et CR. SIMIONESCU, Polymérisation électrochimique des monomères vinyliques. II. Initiation anionique du méthacrylonitrile à l'aide des persulfates alcalins . . . . 709–720 C

A. T. BALABAN, N. NEGOIȚĂ and I. PASCARU, N-Nitroso-phenyl-nitroxide 721–723

A. T. BALABAN, Stable nitrogen free radicals 725–737

Rev. Roumaine Chim. **16**, *5*, 641–778 (1971), Bucarest

Page

IOANA BALLY and A. T. BALABAN, Heterocyclic organoboron compounds. XIV. Boron chelates with bis (1,3-diketones) 739–742

MARIA IONESCU and M. VLASSA, Acridone. XL. Synthesis of some 1,2,3-trimethoxyacridones 743–749

C. DAICOVICIU, A. BALOG, D. BREAZU, LUCIA BEU and F. GÖNCZY, Peptides. X. Some glutamic tripeptides related to the natural products . . . 751–757

TEODORA PANEA, C. BODEA and V. FĂRCĂŞAN, Phenothiazones. XVIII. Phenothiazones from 2-nitro- and 2-acetyl-phenothiazines 759–764

DOINA OŞIANU, ELENA NICOARĂ and C. BODEA, Inchain-epoxides of carotenoids. III. Mercure chloride complexes of canthaxanthin inchain-epoxides 765–767

S. TĂTARU et GH. FILIP, La diffusion des ions hexyle-xanthates dans les résines échangeuses d'ions 769–773

T. ZAHARESCU, A study on the separation of thorium from uranium by ion exchange 775–778

R

R

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 643–648 (1971)

CALORIMETRIC KINETICS. III[1]

HYDROLYSIS OF THE ACETYL CHLORIDE

RODICA VÎLCU and I. CIOCĂZANU

Bucharest University, Chair of Chemical Thermodynamics and
Electrochemistry, Bd. Republicii 13

Received October 30, 1970

The kinetics of the hydrolysis reaction of the acetyl chloride is studied by a method of anisothermal calorimetry. From the temperature variations in the process evolution, pursued at various temperatures (15, 20, 35 and 45°), the kinetic parameters were estimated as well as the activation standard thermodynamic functions of the reaction. The activation energy was found to be 15,060 ± 900 cal.mol^{-1}.

INTRODUCTION

The present paper studies the hydrolysis kinetics of the acetyl chloride in water by a calorimetric method at several temperatures (15, 20, 25 and 45°).

The reaction had also been studied by other techniques (conductometry, potentiometry) chiefly in the case of solvent mixtures. Thus, Swain and Scott,[2] Zimmermann and Yuan,[3] Cairns and Prausnitz[4] studied the hydrolysis of the acetyl chloride in acetone-water mixtures of various compositions. They explained this reaction by a trimolecular mechanism. Gold and Hilton,[5] after a confrontation with their own results for the same reaction in pure water, pointed out that this follows a bimolecular mechanism. Besides, the reaction was studied in dioxane-water[6] mixtures of various compositions and on this occasion it was found that the reaction was of the I order in regard to acetyl chloride and of the II order with regard to water.

---

[1] Part II. R. Vilcu and I. Ciocăzanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 561 (1969).

[2] C. G. Swain and C. B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 246 (1953).

[3] G. Zimmermann and C. Yuan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 332 (1955).

[4] E. J. Cairns and J. M. Prausnitz, *J. Chem. Phys.*, **32**, 169 (1960).

[5] V. Gold and J. Hilton, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3303.

[6] B. L. Archer and R. F. Hudson, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3259.

THEORETICAL CONSIDERATIONS

The method of the thermal maximum, as advanced by Bell and Clunie,[7] has been used by us in a simplified form.

By this method we determined the rate constants, for rather fast reactions, by observing the maximum or minimum of temperature for an either exothermal or endothermal reaction and that occurs in non-adiabatic conditions. The method asserts itselfs for chemical reactions of a few minutes time, for which the usual chemical and physical methods of measuring the reaction rates in solutions are impracticable. Thermal method of flowing[8] is applied to fast reactions with reaction times smaller than 10^{-3} s.

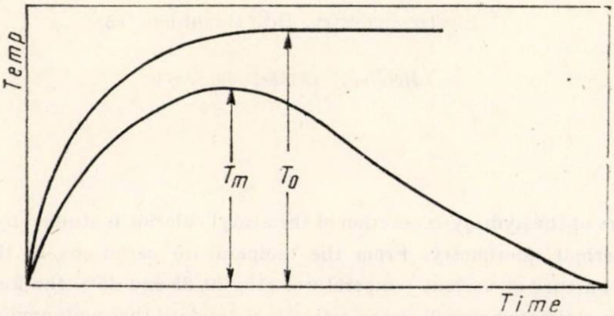


Fig. 1. — Temperature dependence on time.

The hydrolysis reaction of the acetyl chloride was treated as a pseudo-monomolecular reaction, since the concentration of only one of the reagents varies significantly during the operation.

The principle of the thermal maximum method consists in observing the maximum or minimum reached during the development of the chemical reaction with regard to the constant ambient temperature. Schematically, this is shown in figure 1, where T_0 denotes the changed temperature in adiabatic conditions, while T_m in the thermal effect of the same reaction, when there is continuous heat loss through the vessel walls. The method is therefore depending on the value of ratio T_m/T_0, which is a function of the ratio between the rate constant of the reaction and the calorimeter thermal constant, which characterizes the heat transfer.

By correlating the concentration of the reactants at various moments with the corresponding temperature variations, we obtain a relation such as

$$T_0 - T = T_0\, e^{-k_1 t} \tag{1}$$

where T denotes the temperature at the t moment, while k_1 is the rate constant of the considered reaction.

---

[7] R. P. Bell and J. C. Clunie, *Proc. Roy. Soc. A*, **16**, 212 (1952).

[8] H. Hartridge and F. J. W. Ronghton, *Proc. Roy. Soc. A*, **104**, 376 (1923).

From eq. (1) the temperature T can be obtained and differentiating with respect to the time, we obtain

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = k_1 T_0 \,\mathrm{e}^{-k_1 t}$$

relation that, if the thermal losses are taken into account, becomes

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = k_1 T_0 \,\mathrm{e}^{-k_1 t} - k_2 T \tag{2}$$

where k_2 is the cooling rate constant of the calorimeter.

The solution of this thermal equation is

$$T = \frac{k_1 T_0}{k_2 - k_1}(\mathrm{e}^{-k_1 t} - \mathrm{e}^{-k_2 t}) + T_i \,\mathrm{e}^{-k_2 t} \tag{3}$$

Time t_m, corresponding to the maximum or minimum of temperature, is found by using the condition $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{t_m} = 0$. It is then found that

$$t_m = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln\left[\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_2}{k_1}\frac{T_i}{T_0} - \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 \frac{T_i}{T_0}\right] \tag{4}$$

Since the calorimeter constant is small ($0.5.10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}$), while ratio T_i/T_0 is comprised between 0.1 and 0.2, the therms in T_i/T_0 within the brackets can be omitted in a first approximation. The rate constant can therefore be determined within ±5%, an error transmitted through the t_m determination.

The activation energy and the frequency factor were estimated by means of an Arrhenius type equation.

$$\log k = \log A - \frac{E}{2.303RT} \tag{5}$$

The thermodynamic functions of reaction ($\Delta H_0^{\neq}$, $\Delta S_0^{\neq}$, $\Delta G_0^{\neq}$) were computed with the help of the theory of the absolute reaction rate from the kinetic parameters that caracterize the reaction.

EXPERIMENTAL DEVICE AND REACTANTS

The acetyl chloride used in the experiments was chemical pure (Analar). Quantities of about 0.3 g were sealed up in phials at low temperature, to prevent vapour formation. This operation was carried out with the maximum of expedity, in order to prevent the reaction between the acetyl chloride and the water vapour in the atmosphere. For the hydrolysis, we used twice distilled water.

The apparatus, an anisothermal calorimeter, was described in a previous paper.[9] The ambient temperature was maintained constant within $\pm 2 \times 10^{-2}$ deg by means of a U 10 ultrathermostat.

The temperature variation in the calorimeter was observed by means of a recording galvanometer Sefram, type VAM ($R_i = 25\ \Omega$) using a thermmoresistive transductor, mounted in a Wheatstone bridge and adapted to the particularities of the temperature detector as well as of the used null instrument. The temperature detector is a Haereus platinum thermoresistance soldered on a glass rod so as to diminish at the utmost its thermal inertia. The platinum thermoresistive transductor has 100 Ω at 0° and a thermal coefficient of $3 \cdot 8 \times 10^{-3}\ \Omega$/deg. The winding length of this resistance is of about 5 cm. This allows to indicate correctly the average temperature in the calorimeter. The use of thermistors would enhance the sensitivity of the method.

Into the calorimeter are introduced 125 cm^3 water and at the bottom, the phial containing the acetyl chloride. The bursting of the phial occurs at the initial moment t_0, after the thermal equilibrium of the system had been reached.

Then, the calorimeter is immersed into the ultrathermostat, into water.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to determine the calorimeter cooling constant (k_2), the water temperature was increased, by Joule effect, by 0.5—0.6 deg. above the equilibrium temperature. Then, applying the Newton law during a suitable time interval, the average value of the cooling constant was determined, being found equal to $0.5 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

The heat capacity of the system ($C = 43.50$ cal/deg) was determined by the electrical method.

A series of measurements have been carried out in order to determine the time when temperature reaches a maximum value at various reaction temperatures. The temperature maximum is displaced higher or lower as a function of the amount of the reacting substance.

The results were given in figure 2 for 20° (to this purpose three reactant samples were used).

Similar situations are observed at the other temperatures, except that t_m is suitably displaced along the time axis.

The rate constants k_1 are determined with the help of equation (4), in its mentioned simplified form, when the values of k_2 and t_m are known.

---

[9] R. Vîlcu and I. Ciocăzanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 429 (1969).

The computed values of the rate constants are given in table 1.

The activation energy of this reaction was determined from pairs of log $k - 1/T$ values, corresponding to equation (5) or from the slope of the straight line log $k = f(1/T)$ (fig. 3).

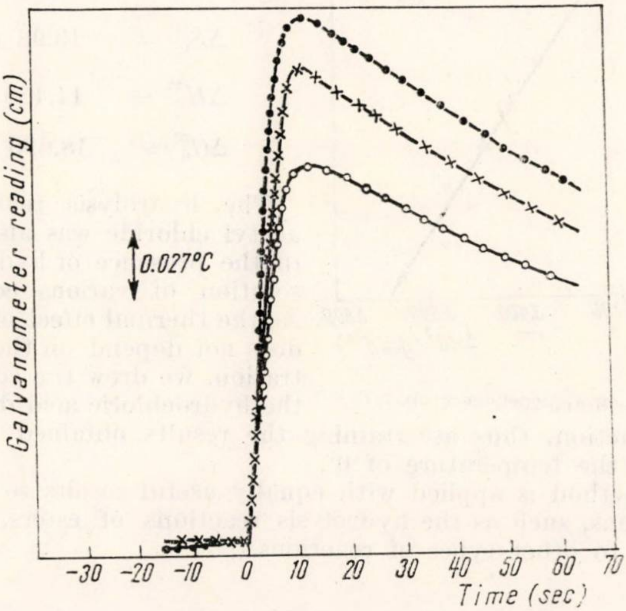


Fig. 2. — Temperature-time curves for the chloride hydrolysis acetyl at 20°.

Table 1

Rate constants of the hydrolysis reaction of acetyl chloride

T (°C)	15	20	35	45
t_m (s)	19	13	3,9	2
k_1 (s^{-1})	0.484	0.739	2.805	5.835

We have thus found that the value of the activation energy of the reaction is 15,060 ± 900 cal/mol, that agrees with the value obtained by extrapolating the data of Cairns and Prausnitz. [4] Figure 3 gives also the rate constant value $k_1 = 0.127$, obtained by Gold and Hilton [10] at 0°.

The frequency factor of the reaction is of the 1.41×10^{11} order.

---

[10] V. Gold and J. Hilton, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 838.

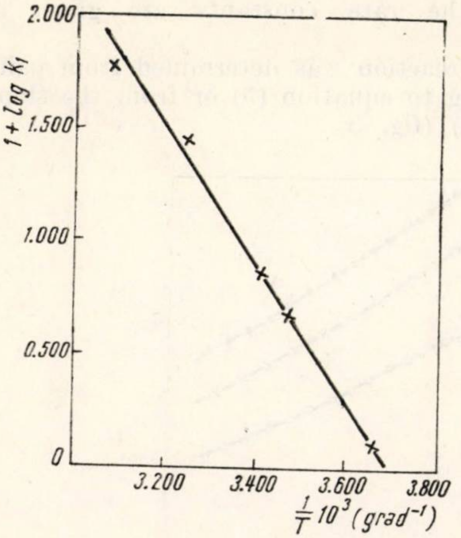


Fig. 3. — Log k_1 dependence on $1/T$.

From the values of the rate constants at different temperatures, the activation parameters (i.e. enthalpy, entropy and free energy) can be obtained. Their values thus obtained are :

$$\Delta S_0^{\neq} = -\ 13.98 \text{ e.u.}$$

$$\Delta H_0^{\neq} = \quad 14{,}468 \text{ cal. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_0^{\neq} = \quad 18{,}636 \text{ cal. mol}^{-1}$$

The hydrolysis reaction of the acetyl chloride was also carried on in the presence of hydrochloric acid solution of various concentrations. As the thermal effect of the reaction does not depend on the acid concentration, we drew the conclusion that the hydrochloric acid does not catalyze the reaction, thus ascertaining the results obtained by Gold and Hilton [10] at the temperature of 0°.

The method is applied with equally useful results to the study of other reactions, such as the hydrolysis reactions of esters, amides, anhydrides or to other types of reactions.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 649 – 655 (1971)

SUR LA RÉSISTANCE À LA CORROSION DES FONTES AU NICKEL

Korr

IRINA CORNEA et ST. PERIŞANU

Institut de Chimie Physique,
31, str. Galaţi, Bucarest

Reçu le 3 décembre 1970

On présente les résultats des essais à la corrosion électrochimique, réalisés sur des fontes aliées à 14, 18 et 21 % Ni. On fait des essais gravimétriques et des essais électrochimiques en mesurant les potentiels stationnaires dans diverses solutions d'acides, sels et hydroxydes. Les résultats présentés dans des tableaux et les diagrammes mettent en évidence le rôle du Ni dans l'augmentation de la résistance à la corrosion, cet élément ayant une action différente, conformément au milieu chimique utilisé.

La fonte grise alliée au nickel est fréquemment utilisée comme matière de construction, destinée aux installations de l'industrie chimique. Elle ajoute aux bonnes propriétés mécaniques, de coulage et d'usinage des fontes, celles anticorrosives qui lui sont confertes par le nickel entré dans la solution solide austénitique.

L'emploi des fontes au nickel en tant que matériaux résistants à la corrosion électrochimique des différentes ambiances demande une connaissance approfondie et détaillée de leur comportement au contact avec les diverses solutions corrosives.

Les études sur les fontes au nickel réalisées par différents auteurs [1–5] ont fourni des données gravimétriques concernant le comportement de certaines catégories de ces fontes, en différents milieux chimiques.

On s'est proposé dans cette étude de faire l'investigation du comportement de ces fontes du point de vue de la perte de poids et également du point de vue électrochimique. On a étudié de même la corrélation entre la résistance à la corrosion et la structure et la composition chimique de la fonte.

---

[1] L. L. SHREIR, « Corrosion », Ier vol., G. Newnes Ltd., Londres, 1963, p. 379.

[2] F. L. LA QUE et H. R. COPSON, « Corrosion Resistance of Metals and Alloys », Reinhold Publ. Corp., New York, 1963, p. 355.

[3] M. PARIS et B. DE LA BRUNIÈRE, *Corrosion*, **13**, 22 (1957).

[4] E. SZPUNAR, L. WALLIS et M. RADVANO, *Nukleonika*, **12**, 811 (1967).

[5] I. N. YUKALOV, V. K. FEDOROV et N. A. FROLOV, *Liteince proizvodstvo*, **1968**, 7.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ce qui suit présentera les résultats des essais gravimétriques et électrochimiques sur des fontes au nickel ayant la composition indiquée dans le tableau 1.

Tableau 1

Composition des fontes au nickel essayées

Fonte	Composition chimique %						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Fe
C_1	2,60	1,88	0,7	0,009	0,022	14,47	le reste
C_2	2,49	1,86	0,67	0,009	0,021	17,75	—,,—
C_3	2,34	1,77	0,69	0,008	0,023	21,26	—,,—

La fonte a été coulée * en lingots ayant la forme d'une barre de Ø = 25 mm, qui ont servi à la fabrication des éprouvettes pour les essais gravimétriques et électrochimiques.

L'analyse micrographique des fontes a indiqué, comme on peut voir dans les figures 1 et 2, une structure formée d'un fond d'austénite sur lequel se trouvent des filaments en graphite.

Le nickel entrant dans la solution solide, sa présence ne s'affirme que par l'effet qu'il a sur la variation des propriétés chimiques de la fonte.

Les micrographies diffèrent encore par la forme et la disposition des filaments de graphite, probablement à cause des conditions différentes de refroidissement après coulage.

A. Les essais gravimétriques ont été faits dans des solutions statiques à la température ambiante (20°). Avant l'essai, les éprouvettes ont été polissées avec du papier métallographique jusqu'à la finesse ,,400'', puis elles ont été dégraissées, lavées, séchées et pesées.

L'enlèvement des produits de corrosion a été réalisé par le décapage dans une solution de citrate d'ammonium 20%, faiblement ammoniacale, à 80°; la vitesse de corrosion a été exprimée par les pertes de poids rapportées à la surface et au temps.

B. Les essais électrochimiques ont consisté dans la détermination des potentiels stationnaires, ainsi que de la variation de ces potentiels dans le temps pour les divers milieux chimiques.

Les éprouvettes ont été polissées un peu plus que celles destinées aux essais gravimétriques (jusqu'au papier métallographique ,,600''). Pour le reste leur préparation a été identique à celle des essais gravimétriques.

L'installation de mesure des potentiels a été composée d'une cellule électrochimique ayant pour un des électrodes le métal à étudier, l'autre étant l'électrode de calomel saturé

La liaison entre les deux électrodes a été réalisée par un pont de type Haber-Luggin, tandis que la mesure de la différence du potentiel a été faite à l'aide d'un pont potentiométrique.

Les ambiances d'essai choisies afin de correspondre aux emplois les plus fréquents auxquels sont destinées les pompes construites de ces fontes ont été les solutions aqueuses : NaCl 10%, NaCl 20%, $FeSO_4$ 5%, $FeSO_4$ 10%, Na_2CO_3 10%, Na_2CO_3 10 %, HCl 3%, $CaCO_3$ — suspension ; NaOH 30%, NaOH 40%, KOH 30%, KOH 50%.

Les solutions ont été préparées avec des substances *p.a.*

---

* Le coulage a été réalisé par un groupe de ICEM dirigé par le Dr L. Sofronie que nous remercions à cette occasion.

Pour la même ambiance on observe des différences assez grandes dans le comportement de ces trois fontes au nickel. L'augmentation du pourcentage de cet élément mène à la croissance de la résistance à la corrosion. Le comportement des trois fontes dans les même solutions corrosives présente des différences qui doivent être relevées. Ainsi dans les solutions fortement agressives comme celles de $FeSO_4$, NaCl, HCl, la corrosion est très puissante et il n'y a presque pas de différence remarquable entre le comportement des fontes à teneur variable en nickel.

Sans doute, les fontes à grande teneur en nickel subissent plus difficilement la corrosion, mais les différences sont d'environ 2—3 g/m^2 depuis le début jusqu'à la fin de la période d'essai (10 jours).

Pour les solutions de NaCl (10 et 20%) les courbes de la corrosion indiquent un accroissement constant de celle-ci dans le temps. Le fait qu'une modification de l'allure des courbes n'a pas lieu prouve que dans ces solutions la surface des fontes ne se couvre d'aucun film, les produits formés — chlorures de fer et de nickel—passent en solution et sont hydrolysés et une nouvelle surface est donc attaquée.

Pourtant, dans ces solutions mêmes, la fonte C_3 — ayant 21% Ni — présente un comportement un peu plus particulier : non seulement sa corrosion est moindre, mais sa vitesse de corrosion marque un ralentissement avec le temps (voir le changement de l'allure de la courbe C_3, fig. 3).

Dans la solution $FeSO_4$ (fig. 4), bien que la corrosion soit très forte, il y a une différence marquante entre la fonte C_1 et les fontes C_2 et C_3. La première, n'ayant que 14% Ni, présente une corrosion uniforme, qui augumente proportionnellement au temps. Les fontes C_2 et C_3 ayant 18 et 21% Ni marquent une évidente diminution de la vitesse de corrosion, 6 jours à peine après le début du processus.

Dans les solutions de Na_2CO_3, NaOH et KOH, la corrosion est généralement très réduite, les fontes étant très résistantes. On y peut marquer à nouveau une différence entre la fonte C_1 d'un côté et C_2 et C_3 de l'autre côté, tant dans l'allure des courbes (fig. 5 et 6), que dans les valeurs de la pénétration de la corrosion (tableau 2).

B. Les essais électrochimiques par lesquels on a déterminé les potentiels stationnaires des fontes ont permis de faire les observations suivantes :

— Dans les solutions fortement corrosives, le potentiel négatif au moment de l'immersion (entre — 360 et — 410 mV, en fonction du milieu corrosif) devient plus négatif dans le temps (fig. 7) jusqu'à sa stabilisation pour une valeur fortement négative qui correspond à une corrosion assez considérable ayant une vitesse à peu près constante. [6]

En ce qui concerne la fonte C_3 elle possède même dans les milieux fortement corrosifs un potentiel moins négatif que les autres ce qui correspond comme on l'a vu dans la figure 3 à un ralentissement de la vitesse de corrosion.

---

[6] F. Tödt, « Korrosion und Korrosionschutz », Walter de Gruyter, Berlin, 1955, p. 154—162.

— Pour ce qui est de la solution de 20 % NaCl, il est intéressant de souligner le même phénomène, c'est-à-dire la variation du potentiel vers le domaine moins négatif, même pour la fonte C_1, ce qui entraîne une diminution de la corrosion. Le phénomène s'explique par le fait que dans la solution plus concentrée de NaCl baisse la quantité d'oxygène dissous par rapport à celui dans la solution de 10 % NaCl et la dépolarisation se réalise plus difficilement (fig. 8).

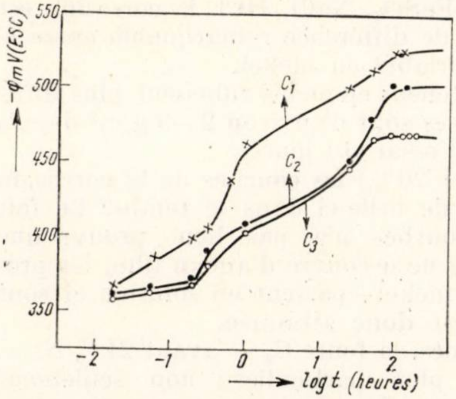


Fig. 7. — Variation des potentiels des fontes au nickel en solution de 10 % NaCl.

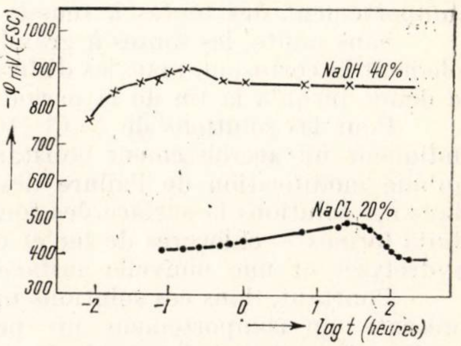


Fig. 8. — Variation des potentiels de la fonte C_1 pour les NaOH 40 % et NaCl 20 %.

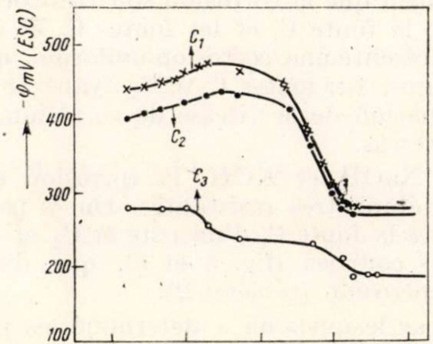


Fig. 9. — Variation des potentiels des fontes au nickel en solution de 10 % Na_2CO_3.

— Dans les solutions de 10 % Na_2CO_3 (fig. 9) le potentiel initial négatif devient avec le temps plus positif, fait visible le mieux pour la fonte C_3, qui subit vraiment, comme on a pu voir aussi des essais gravimétriques une corrosion moindre que les autres et la corrosion n'avance plus avec le temps.

— Dans les solutions NaOH (fig. 9) et KOH les potentiels stationnaires ont des valeurs au début négatives (—0,4 vers —0,5 V) et grandissent vers les valeurs plus négatives à mesure que le temps passe.

Comme Tödt[6] l'a montré, la région entre —0,5 et —0,9 V correspond pour le Fe à un état superactif. L'électrode de métal devenue très négative donne la possibilité aux ions H^+ présents dans la solution de se neutraliser et de couvrir l'électrode avec de l'H_2 moléculaire en empêchant (par polarisation cathodique) la corrosion.

On peut remarquer le fait que le processus est différent de celui de passivation rencontré par exemple dans le cas des aciers au chrome. Ce phénomène est ressemblant également pour les fontes non alliées, immergées dans des hydroxydes, mais pour celles au nickel, le processus s'amplifie par la formation d'une monocouche de $Ni(OH)_2$ ayant des propriétés protectrices.

Les résultats obtenus par voie gravimétrique et électrochimique indiquent une bonne concordance et permettent dans une certaine mesure la précision du comportement des fontes en fonction de la valeur que leurs potentiels stationnaires prennent avec le temps.

Les expériences ont prouvé encore l'influence puissante, mais variée en fonction du milieu corrosif, que le nickel exerce sur le comportement des fontes.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 657–662 (1971)

THE STUDY OF THE EQUILIBRIA IN THE OXYGEN-OXIDE SYSTEM

E. SEGAL, ELENA COSTEANU and D. MANOLESCU

Institute of Physical Chemistry
str. Galaţi 31, Bucharest, Romania

Received November 2, 1970

The molecular significance of equilibrium constants corresponding to the interaction between oxygen and the oxides of the type MeO, Me_2O_3, Me_3O_4 was established. The results obtained were used to study the equilibrium state taking place in the oxygen-iron ferrite system. The energies of the cationic vacancies formation were determined.

The thermodynamic equilibrium taking place between the ferrite and oxygen was the object of many a research, [1–3] suggested, in particular, by the practical interest aroused by the possibility to obtain ferrimagnetic material with definite composition.

In his work on the oxygen absorption by ferrites, Veith [4] treats formally the $O_2(g)/ MeO(s)$, $O_2(g)/ Me_2O_3(s)$ and $O_2(g)/ Me_3O_4$ (s) equilibria, the latter representing the type of equilibrium occurring in ferrites.

Our calculations allowed to establish some relations between the oxygen equilibrium pressure and the amount of oxygen absorbed at constant temperature by the oxide in contact with this gas.

The present work is an attempt to obtain, through a statistical calculation of these equilibria, additional data on the thermal effects brought by the oxygen-oxide interaction and to establish the molecular meaning of the equilibrium constants.

During an oxygen-MeO type interaction, an equilibrium is reached which may be symbolically described by the following quasichemical equation :

$$O_2\,(g) \rightleftharpoons 2MeO + 2\,\square^{--} + 4\,\oplus \tag{I}$$

where $\square^{--}$ and $\oplus$ represent the symbols used for the cationic vacant position lvacancy) and the positive hole respectively. Applying the mass action (aw to the reaction (I), the following expression is obtained :

$$\frac{N_{O_2}}{N^2_{\square^{--}}\,N^4_{\oplus}} = K_1\,(T) \tag{1}$$

---

[1] A. E. Paladino, *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 168 (1959) ; **43**, 183 (1960).

[2] J. Smittens, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4881 (1957).

[3] J. M. Blank, U.S.A. Pat. 3 027 327, 27 March 1962.

[4] H. Veith, *Z. angew. Physik*, **19**, 414 (1965).

where $K_1(T)$ is the equilibrium constant, while N_{O_2}, $N_{\square^{--}}$ and $N_{\oplus}$ represent the oxygen cationic vacancies and the positive holes concentrations. Since to each cationic vacancy correspond two positive holes, it follows :

$$N_{\oplus} = 2N_{\square^{--}} \tag{2}$$

From (1) and (2), we obtain :

$$\frac{N_{O_2}}{N^6_{\square^{--}}} = K'_1(T) \tag{3}$$

If the equilibrium described by equation (I) is established from left to right, the oxygen will be absorbed by the oxide lattice. The oxygen equilibrium concentration is evidently proportional to its pressure P_{O_2}, while the cationic vacancy concentration is proportional to the change in weight Δg of the sample studied subsequent to the oxygen absorption. Consequently, from (3) it follows :

$$P_{O_2} = K''_1(T)\,\Delta g^6 \tag{4}$$

For the equilibrium described by the quasichemical equation :

$$3O_2 \rightleftarrows 2Me_2O_3 + 4\square^{---} + 12\oplus \tag{II}$$

the following relations are obtained in the same way :

$$\frac{N^3_{O_2}}{N^4_{\square^{---}} N^{12}_{\oplus}} = K_2(T) \tag{5}$$

$$N_{\oplus} = 3N_{\square^{---}} \tag{6}$$

$$\frac{N^3_{O_2}}{N^{16}_{\square^{---}}} = K'_2(T) \tag{7}$$

$$P_{O_2} = K''_2(T)\,\Delta g^{5.33} \tag{8}$$

The symbols in relations (5), (6), (7), (8) have the meanings already known, with the particular mention that $\square^{---}$ represents the symbol for trivalent vacancies.

The analysis of the equilibrium described by the quasichemical equation :

$$2O_2 \rightleftarrows Me_3O_4 + 2\square^{---} + \square^{--} + 8\oplus \tag{III}$$

as well as the one taking place in ferrites, leads to the following relations :

$$\frac{N_{O_2}^2}{N_{\square---}^2 \, N_{\square--} \, N_{\oplus}^8} = K_3(T) \tag{9}$$

$$N_{\oplus} = 3N_{\square---} + 2N_{\square--} \tag{10}$$

$$\frac{N_{O_2}^2}{N_{\square--}^{11}} = K_3'(T) \tag{11}$$

$$P_{O_2} = K_3''(T)\,\Delta g^{5.5} \tag{12}$$

Reconsidering the (I), (II), (III) processes and applying the general thermodynamic equilibrium conditions, we obtain :

$$2\mu_{\square--} + 4\mu_{\oplus} - \mu_{O_2} = 0 \tag{13}$$

$$4\mu_{\square---} + 12\mu_{\oplus} - 3\mu_{O_2} = 0 \tag{14}$$

$$\mu_{\square--} + 2\mu_{\square---} + 8\mu_{\oplus} - 2\mu_{O_2} = 0 \tag{15}$$

where $\mu_{\square--}$, $\mu_{\square---}$, $\mu_{\oplus}$ and μ_{O_2} represent the chemical potentials of bivalent and trivalent cation vacancies of the holes and of the corresponding molecular oxygen respectively. The chemical potential of cationic vacancies may be calculated on the basis of a process currently applied in the statistical theory of lattice imperfections.

Let $n_{\square--}$ be the number of bivalent cationic vacancies produced subsequent to oxygen penetration into the lattice ; let also $w_{\square--}$ be the energy required by the formation of a cationic vacancy ; then the energy required by the formation of the $n_{\square--}$ vacant cationic positions is $n_{\square--} \cdot w_{\square--}$. Let us assume that the MeO oxide lattice includes n_c^{II} normal cationic sites (occupied by bivalent cations), to which the $n_{\square--}$ vacant cationic positions should be of course added.

The $n_{\square--}$ cationic vacancies are distributed into the $n_c^{\mathrm{II}} + n_{\square--}$ cationic sites of the lattice. The number of the distinct ways the $n_{\square--}$ cationic vacancies may be distributed within the $n_c^{\mathrm{II}} + n_{\square--}$ sites, $W^{\square--}$, is given by the expression

$$W^{\square--} = \frac{(n_c^{\mathrm{II}} + n_{\square--})\,!}{n_c^{\mathrm{II}}\,!\; n_{\square--}\,!} \tag{16}$$

The contribution brought about by the $n_{\square--}$ vacant cationic positions to the entropy and to the free energy of the MeO oxide lattice will be given by the following relations :

$$S^{\square--} = k \ln \frac{(n_c^{\mathrm{II}} + n_{\square--})\,!}{n_c^{\mathrm{II}}\,!\; n_{\square--}\,!} \tag{17}$$

$$F^{\square--} = n_{\square--} \cdot w_{\square--} - k\,T \ln \frac{(n_c^{\mathrm{II}} + n_{\square--})\,!}{n_c^{\mathrm{II}}\,!\; n_{\square--}\,!} \tag{18}$$

Processing these equalities by means of Stirling formula and differentiating with respect to $n_{\square--}$, we obtain the chemical potential of cationic vacancies :

$$\mu_{\square--} = w_{\square--} - k\,T \ln \frac{n_c^{\text{II}} + n_{\square--}}{n_{\square--}} \tag{19}$$

and similarly

$$\mu_{\square---} = w_{\square---} - k\,T \ln \frac{n_c^{\text{III}} + n_{\square---}}{n_{\square---}} \tag{20}$$

Let $n_{\oplus}$ be the number of positive holes released by the cationic vacancies ; within the high temperature range where the oxygen-lattice equilibrium is studied, we may consider that all the holes are released from the vacant cationic positions field. The contribution brought about by the $n_{\oplus}$ positive holes to the crystal free energy is given by relation [5] :

$$F_{\oplus} = -\, n_{\oplus}\, k\,T \left[\ln \left(\frac{2\pi\, m^* k\,T}{h^2} \right)^{3/2} + 1 + \ln \frac{V_c}{n_{\oplus}} + \ln 2 \right], \qquad (21$$

m^* being the effective mass of the positive hole, while V_c is the crystal volume.

Differentiating expression (21) with respect to $n_{\oplus}$, the hole chemical potential is obtained :

$$\mu_{\oplus} = -\, k\,T \left[\ln 2 \left(\frac{2\pi\, m^*\, k\,T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V_c}{n_{\oplus}} \right] \tag{22}$$

The chemical potential of oxygen biatomic molecules is given by relation[6] :

$$\mu_{O_2} = k T \ln n_{O_2} - \frac{5}{2} k T \ln T + k T \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) -$$

$$- \, k T \ln \left[\left(\frac{2\pi\, m\, k}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I\, k}{h^2}\, v_0 \frac{\rho_A\, \rho_B}{\sigma} \right] \tag{23}$$

where n_{O_2} represents the number of oxygen molecules per volume unit, ν the vibration frequency of oxygen atoms within the molecule, m the mass of the oxygen molecule, I its momentum of inertia, v_0 the electronic parti-

---

[5] N. F. Mott and R. W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", 2nd ed., Oxford at the Clarendon Press, 1957, p. 157.

[6] R. Fowler and E. A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics", Cambridge, University Press, 1956, p. 97.

tion function, ρ_A, ρ_B — nuclear spin partition functions and σ the symmetry number.
Since

$$\lim_{T\to\infty} (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) = \frac{h\nu}{kT}, \tag{24}$$

it follows that for the high temperatures where the equilibrium between the oxygen and the oxide is reached, the parenthesis $(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})$ may be replaced by the $\frac{h\nu}{kT}$ fraction.

Substituting, we obtain :

$$\mu_{O_2} = kT \ln n_{O_2} - kT \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^3 \nu} (kT)^{1/2} v_0 \frac{\rho_A \rho_B}{\sigma} \right] \tag{25}$$

If in equation (25) the oxygen concentration expressed by the number of molecules per volume unit is replaced by the pressure P_{O_2} of the oxygen, we obtain :

$$\mu_{O_2} = kT \ln P_{O_2} - kT\, ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^3 \nu} (kT)^{9/2} v_0 \frac{\rho_A \rho_B}{\sigma} \right] \tag{26}$$

Introducing relations (19), (20), (22), (26), into the expressions established for the equilibrium conditions (13), (14), (15) and bearing in mind that $n_c^{II} \gg n_{\square^{--}}$, and also that $n_c^{III} \gg n_{\square^{---}}$ we obtain :

$$\frac{P_{O_2}}{\left(\frac{n_{\square^{--}}}{n_c^{II}} \right)^2 \left(\frac{n_{\oplus}}{V_c} \right)^4} = \frac{\left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^3 \nu} (kT)^{9/2} v_0 \frac{\rho_A \rho_B}{\sigma} \right]}{\left[2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^4} e^{\frac{2w_{\square^{--}}}{kT}} \tag{27}$$

$$\frac{P_{O_2}^3}{\left(\frac{n_{\oplus}}{V_c} \right)^{12} \left(\frac{n_{\square^{---}}}{n_c^{III}} \right)^4} = \frac{\left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^3 \nu} (kT)^{9/2} v_0 \frac{\rho_A \rho_B}{\sigma} \right]^3}{\left[2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^{12}} e^{\frac{4w_{\square^{---}}}{kT}} \tag{28}$$

$$\frac{P_{O_2}^2}{\left(\frac{n_{\oplus}}{V_c} \right)^8 \left(\frac{n_{\square^{--}}}{n_c^{II}} \right) \left(\frac{n_{\square^{---}}}{n_c^{III}} \right)^2} = \frac{\left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^3 \nu} (kT)^{9/2} v_0 \frac{\rho_A \rho_B}{\sigma} \right]^2}{\left[2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^8} e^{\frac{w_{\square^{--}} + 2w_{\square^{---}}}{kT}} \tag{29}$$

which may be compared to relations (1), (5), (9) and may be used to establish the molecular meaning of constants K_1, K_2, K_3.

The last three equations show that the study of log $P_{O_2} = f(1/T)$ dependence allows us to find the value of the cationic vacancies formation energy. In fact, these energies may be determined from the slope of the straight lines expressing the above mentioned dependence.

As it may be seen, the study of the (III) equilibrium, in combination with the study of either the (I) or the (II) equilibria, allows to evaluate the formation energies of bivalent and trivalent cation vacancies.

Thus, to obtain the formation energy values required of the cationic vacancies for the iron ferrite, the phase diagram of iron oxides as determined by Darken and Gurry[7] was used.

Relations (28) and (29) lead to the following expressions :

$$\log P_{O_2} = \log A_2 + \frac{4}{3}\frac{w_{\square^{---}}}{kT} \tag{30}$$

$$\log P_{O_2} = \log A_3 + \frac{w_{\square^{--}} + 2w_{\square^{---}}}{2kT} \tag{31}$$

With the available slopes of the log $P_{O_2} = f(1/T)$ plots for the O_2 (*g*) — Fe_2O_3 (*s*) and O_2 (g) — Fe_3O_4 (*s*) equilibria the following energy values :

$$N \cdot w_{\square^{--}} = 99.5 \text{ kcal/mol and } Nw_{\square^{---}} = 108 \text{ kcal/mol}$$

were computed. (*N* is Avogadro's number).

CONCLUSIONS

The statistical processing of the equilibria taking place in the O_2/MeO, O_2/Me_2O_3 and O_2/Me_3O_4 systems, allowed the assessment of the formation energies of cationic vacancies.

---

[7] L. S. Darken and R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1398 (1945) ; *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 798 (1946).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 663–666 (1971)

THE INFLUENCE OF LIGAND CONFIGURATION ON THE COMPLEXING PROPERTIES OF THE MESO AND RACEMIC 2,3-DIAMINOSUCCINIC ACIDS

E. PETROVICI, A. FERENCZ and C. DRĂGULESCU

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Faculty of Industrial Chemistry, Polytechnic Institute of Timişoara, str. Bocşei 6

Received February 3, 1971

The behaviour of Cu^{2+} towards meso and racemic 2,3-diaminosuccinic acids, compared with the corresponding ethylenediamine and ammonia complexes was studied spectrophotometrically. The racemic acid shows a λ_{max} closer to that of the ethylenediamine (with 2–5 mμ) than the meso acid. This may be assigned to the conformation differences on complexation.

Gillard and Irving [1] have very ably reviewed the literature reports on the conformational aspects of the coordination of multidentate ligands with various cations. Derivatives of 2,3-disubstituted succinic acid containing functional coordinating groups are simple representatives of ligands with asymmetric carbon atoms showing different conformational aspects on coordination. The study of the complex formation between the stereoisomeric 2,3-diaminosuccinic acids and transition metal cations was for the first time reported quite simultaneously by. [2,3] In the present paper we attempted to find a spectrophotometrical evidence for the influence of ligand configuration on the complexing properties of the meso and racemic 2,3-diaminosuccinic acids, by studying the behaviour of Cu^{2+} towards these acids and we compared it with the corresponding ethylenediamine and ammonia complexes.

EXPERIMENTAL

The ligands mDAS and rDAS (meso, respectively racemic 2,3-diaminosuccinic acids) were obtained according to the directions of Sakaru et al. [4] Repeated recrystallizations were performed from acid solutions (for mDAS at pH = 2, for rDAS at pH = 5). Their purity was checked by I.R. spectra and by comparing their melting points with those given in our previous paper. [5]

---

[1] R. D. Gillard and H. M. Irving, *Chem. Rev.*, **65**, 604 (1965).

[2] E. Petrovici, A. Ferencz and C. Drăgulescu, Reported at the Third Republican Conference on Chemistry Timişoara, Abstracts, **1966**, 52.

[3] Y. Yoshikawa and K. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 813 (1967).

[4] S. Sakaru, M. Hisao and S. Moboru, *Nature*, London, **177**, 280 (1956).

The 1 : 1 complexes with mDAS and rDAS precipitated from water, but they can be retained in solution by excess alkaline hydroxide, as hydroxocomplexes. [6-8]

The 1 : 2 complexes are water soluble. The simple aqueous solutions are characterized by absorption maxima at shorter wavelengths, which indicates the existence of four coordinatively bound nitrogen atoms. In alkaline solutions the increase in alkalinity caused a shift of these maxima to longer wavelengths, up to the absorption maximum value of the 1 : 1 complex, which may be explained by a possible replacement of the ligand molecule by OH groups. [2,3]

All spectra were recorded by a UNICAM SP. 800 spectrophotometer using the Holmium glass as λ standard. For the pH measurements a MV 11 type pH-meter with glass electrode was used.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The absorption spectra of the copper(II) complexes with ethylenediamine (en), mDAS and rDAS are presented in figures 1 and 2. The concentration of Cu(II) was 4×10^{-3}M, that of the ligands 4×10^{-3}M respectively 8×10^{-3}M in figures 1 and 2, and the alkalinity 8×10^{-1}M respectively 8×10^{-3} M in a 5×10^{-1}M KNO_3 solution.

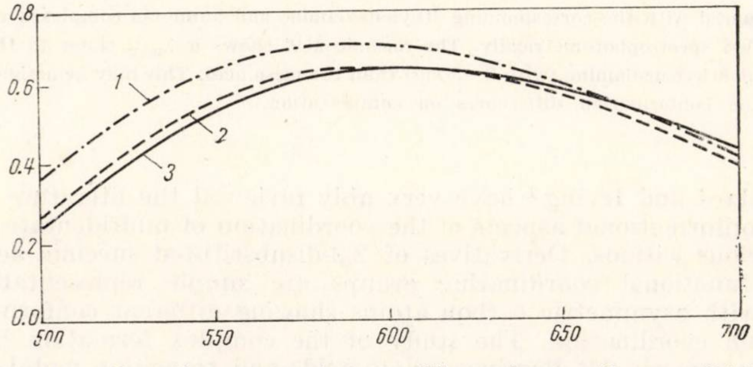


Fig. 1. — Absorption spectra of copper(II) complexes with en, mDAS and rDAS, in 1 : 1 proportion.

1, —·—·— $c_{Cu^{2+}} = 4 \times 10^{-3}$M; $c_{en} = 4 \times 10^{-3}$M; $c_{KOH} = 8 \times 10^{-1}$M;
2, ———— $c_{Cu^{2+}} = 4 \times 10^{-3}$M; $c_{rDAS} = 4 \times 10^{-3}$M; $c_{KOH} = 8 \times 10^{-1}$M;
3, ——— $c_{Cu^{2+}} = 4 \times 10^{-3}$M; $c_{mDAS} = 4 \times 10^{-3}$M; $c_{KOH} = 8 \times 10^{-1}$M/.

The mDAS and rDAS complexes (in both 1 : 1 and 1 : 2 Cu/acid ratios) exhibit absorption maxima at shorter wavelengths than the corresponding ammonia complex [9] due to the chelate effect of the first two. Com-

---

[5] E. Petrovici, A. Ferencz, M. Bîrzescu and C. Drăgulescu, *Buletinul Ştiinţific şi Tehnic al Institutului Politehnic Timişoara*, **14**, 111 (1969).

[6] H. B. Ionassen, R. E. Reeves and L. Segal, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2748 (1955).

[7] H. Ojima, *Nippon Kagaku Zasshi* (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.), **84**, 787 (1963).

[8] H. Ojima and K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 298 (1962).

[9] H. H. Jaffe and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy', John Wiley & Sons, Inc., New York, London, 1964, p. 523.

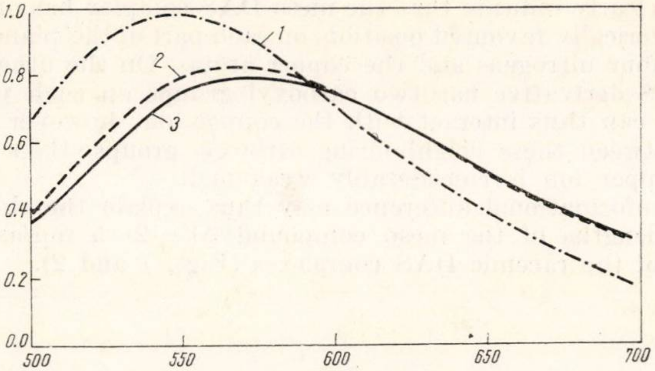


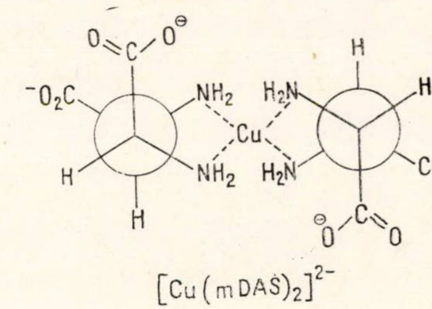
Fig. 2. — Absorption spectra of copper(II) complexes with en, mDAS and rDAS, in 1 : 2 proportion.

1, — · — · — $c_{Cu^{2+}} = 4 \times 10^{-3}$M; $c_{en} = 8 \times 10^{-3}$M; $c_{KOH} = 8 \times 10^{-3}$M;

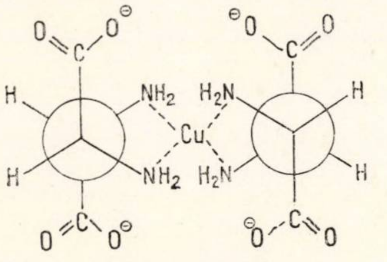
2, — — — — $c_{Cu^{2+}} = 4 \times 10^{-3}$M; $c_{rDAS} = 8 \times 10^{-3}$M; $c_{KOH} = 8 \times 10^{-3}$M;

3, ———— $c_{Cu^{2+}} = 4 \times 10^{-3}$M; $c_{mDAS} = 8 \times 10^{-3}$M; $c_{KOH} = 8 \times 10^{-3}$M/.

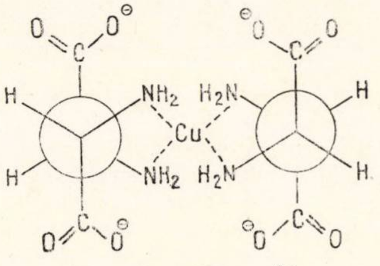
pared with the en complexes the DAS ones do absorb in a higher wavelength range. This fact may be attributed to a weakening of the chelate effect due to the carboxylic groups coordinating tendency for Cu(II) as hexacoordinated compounds.[10] This tendency as well as the weakening effect is supposed to be greater for the 1 : 2 meso acid complex as compared to the racemic DAS complexes, as it results from their conformational formulas.



$[Cu(mDAS)_2]^{2-}$



$[Cu(dDAS)_2]^{2-}$



$[Cu(lDAS)_2]^{2-}$

---

[10] S. Kirschner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2372 (1956).

These clearly indicate that the meso DAS complex has one carboxyl group in a sterically favoured position, on each part of the plane determined by the four nitrogens and the copper atoms. On the other hand the racemic DAS derivative has two carboxyl groups on each part of this plane which can thus interact with the copper ion; however due to the repulsion between these neighbouring carboxyl groups, their interaction with the copper ion is considerably weakened.

The conformational difference may thus explain the shift towards longer wavelengths of the meso compound/ $\Delta\lambda = 2-5$ mμ/as compared to the λ_{max} of the racemic DAS complexes (Figs. 1 and 2).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 667 – 679 (1971)

ESR STUDY OF SOME COPPER (II) COORDINATION COMPOUNDS WITH SUBSTITUTED BIGUANIDES. II*)

P. SPACU, CONSTANȚA GHEORGHIU, O. CONSTANTINESCU and I. PASCARU

Department of Inorganic Chemistry, University of Bucharest and Institute for Atomic Physics, Bucharest, Romania.

Received December 4, 1970

The electronic paramagnetic resonance studies of the copper (II) coordination compounds with morpholinbiguanide (OC_4H_8, $C_2H_5N_5$) of the type $[Cu(RBig)_2]X_2$ and $[Cu(RBig)X_2]$ with $X = Cl^-$, Br^-, OH^-, NO_3^-, CNS^-, CNO^-, N_3^-, have been carried out. The parameters of the ESR spectra, recorded at room temperature and at 77°K in MeOH and DMF solutions allowed to calculate the covalence degree of the σ and π bonds of the copper (II) ion with the nitrogen atoms of the ligand. The electronic excitation energies necessary for an accurate calculus of the LCAO-MO parameters have been obtained from the absorption spectra. It has been found that the σ bond presents a moderate covalence degree, while the π in-plane bond has a strong covalent character. The superhyperfine structure recorded for the compounds considered has been assigned to the interaction of the unpaired electron of copper (II) with four equivalent or nearly equivalent nitrogen nuclei of the ligands.

I. INTRODUCTION

The determination of the structure and the estimation of the contribution of various factors which establish the strength of the bond between the central ion and the ligand, is of special interest for the chemistry of coordination compounds. The electronic paramagnetic resonance proved to be a useful technique for the study of complexes, yielding valuable information on the structure and the nature of metal-ligand bonds.

---

*) Communication presented at the Second National Conference of Physical Chemistry, Bucharest, September 1970.

It has also proved a particular applicability to the coordination compounds of Cu (II).[1-23]

In a previous contribution the authors [24] have dealt with the ESR study of Cu (II) coordination compounds with N^1, N^1-dimethylbiguanide. In the present paper the authors also consider study of complexes with substituted biguanides, using as ligand morpholinebiguanide RBig ($OC_4H_8.C_2H_5N_5$) and the ESR and optical spectra, in order to obtain information on the covalent nature of the metal-ligand bond.

II. EXPERIMENTAL

a) *Chemical procedures.* We have synthesized[25] compounds of the type $[Cu(RBig)_2]X_2$ and $[Cu(RBig)X_2]$ where $RBig = OC_4H_8 \cdot C_2H_5N_5$ and $X = Cl^-, Br^-, NO_3^-, OH^-, NCO^-, NCS^-, N_3^-$. The bis(morpholinebiguanide) compounds have been obtained in aqueous medium, either directly from CuX_2 and RBig. HCl at pH = 6,5–7 or by double exchange reactions, yielding pink or pink-violet powders.

Mono(morpholinebiguanide) compounds have been obtained in alcoholic medium at pH = 4,5–5,5 as blue or brown powders. All compounds are partly soluble in methanol, ethanol, acetone and slightly soluble in DMF and DMSO.

b) *ESR measurements.* ESR spectra have been recorded with a X band spectrograph, with high frequency field modulation (100 kHz).

The solutions spectra in methanol and DMF have been recorded at room temperature using Pyrex capillary tubes and a quartz cell for solutions.

---

[1] A. H. Maki and B. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 31 (1958).

[2] B. G. Malmström and T. Vänngard, *J. Mol. Biol*, **2**, 118 (1960).

[3] A. K. Pișhkunov and D. N. Sigarin, *Doklady Akad Nauk S.S.S.R.*, **136**, (1961).

[4] P. H. Timerov, I. V. Iablokov and A. V. Ablov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **152**, 160 (1963).

[5] K. I. Zamaraev and N. N. Tihamirova *Zhur. strukt. Khim.*, **5**, 691 (1964).

[6] A. K. Wirsema and J. Windle, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2316 (1964).

[7] H. C. Allen, G. F. Kokoszka and R. G. Inskeep, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1023 (1964)

[8] T. M. Larin, *Zhur strukt. Zhim.*, **6**, 699 (1965).

[9] N.S. Garifianov and B. M. Kozyrev, *Zhur. strukt Zhim.*, **6**, 773 (1965).

[10] T. Ramasubba Reddy and R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.* **43**, 1404 (1965).

[11] V. Anufrienko and J. G. Ruhadze, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.***171**, 601 (1966).

[12] K. I. Zamaraev and V. V. Voevadski, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*,**169**, 385 (1966).

[13] R. H. Dunhill, J. R. Pilbrw and T. H. Smith, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1474 (1966).

[14] K. Wüthrich, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1400 (1966).

[15] R. Wilson and D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4445 (1966).

[16] I. V. Mircshnichenko, T. M. Larin and I. K. Syrkin, *Zhur. strukt. Zhim.*, **7**, 361 (1966).

[17] I. V. Mircshnichenko, T. M. Larin and E. T. Ruhadze, *Teor. Exper. Zhim.*, **2**, 409 (1966).

[18] P. Spacu, O. Constantinescu, I. Pascaru, C. Gheorghiu and M. Brezeanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 161 (1966).

[19] F. A. Cotton and J. J. Wise, *Inorg. Chem.*, **6**, 915 (1967).

[20] P. T. Manoharand and M. T. Rogers, *Proceedings of the Symposium on ESR of Metals Chelates*, Cleveland, Ohio, **1968**, 143.

[21] A. D. Semenov, V. T. Zalepov and M. M. Semenova, *Teor. Exper. Zhim.*, **5**, 523 (1969).

[22] J. R. Wasson and C. Trapp, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3763 (1969).

[23] J. R. Wasson and P. Zacharopaulos, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **31**, 3881 (1969).

[24] P. Spacu, C. Gheorghiu, O. Constantinescu and I. Pascaru, *Z. phys. Chem.* (*Leipzig*), **65**, 248 (1969).

[25] P. Spacu, C. Gheorghiu and L. Antonescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 21 (1967).

For frozen solutions at 77°K, as well as for polycrystalline samples, cylindrical quartz tubes have been used. The determination of g values was carried out, using DPPH and Mn(II) compounds as standard.

c) *Absorption spectra.* A universal VSU_1 (Zeiss Jena) spectrophotometer in the range 220—1000 nm has been used.

III. RESULTS

a) *Polycrystalline powders.* Complexes considered in non-diluted polycrystalline powder show in the X band, asymmetrical ESR spectra, where no resolved hyperfine structure is noticed. The lack of the hyperfine structure bears witness as to the existence of some strong dipolar interaction, that is not sensibly diminished in the presence of the ligand's molecules. From the recorded spectra only the $g_\perp$ values could be determined.

b) *Solutions.* The ESR spectra of the complexes in DMF and MeOH solutions have been recorded in order to obtain the optimum conditions for the accurate determination of spectral parameters. In solutions, at room temperature, isotropic spectra have been recorded, which show hyperfine structure, with four components corresponding to the interaction of unpaired Cu electron with the nuclear spins of ^{63}Cu and ^{65}Cu, both equal to $I = \frac{3}{2}\cdot$ It is noteworthy that no solving of the splittings on ^{63}Cu and ^{65}Cu is observed, most likely due to the lines widening.

For the compounds $[Cu(RBig)_2]X_2$, bis(morpholinebiguanide) as well for the complexes $[Cu(RBig)\,(NCO)_2]$ and $[Cu(RBig)\,(N_3)_2]$ a superhyperfine structure on the hyperfine structure components, situated at more intense fields, has been observed.

This superhyperfine structure is attributed to the interaction of the unpaired electron of Cu with the nuclear spins of the N atoms from the ligand molecules.

The analysis of the model of superhyperfine structure of the above mentioned complexes has proved that this shows 9 components (fig. 2) with a splitting of 15—17 G, and the intensity ratio very close to 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1.

This model has been assigned to the interaction of the unpaired Cu electron with 4 equivalent or almost equivalent N nuclei (I = 1). The ESR spectra of these solutions have been accurately interpreted by means of a spin Hamiltonian of the type :

$$\mathcal{H}_{\rm sp} = g_0\,\beta H + A_0 S\,I + \sum_n A_0^N\,S\,I^N$$

where g_0 = isotropic value of g

A_0 = hyperfine isotropic splitting

A_0^N = superhyperfine isotropic splitting due to the N atoms of the ligand.

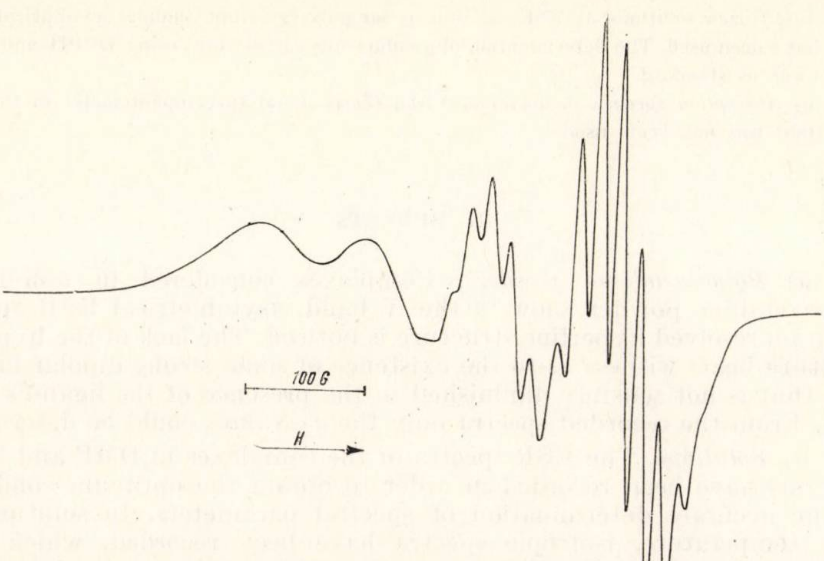


Fig. 1. — ESR spectrum of the $[Cu(RBig)_2]\,(OH)_2$ complex in DMF recorded at room temperature.

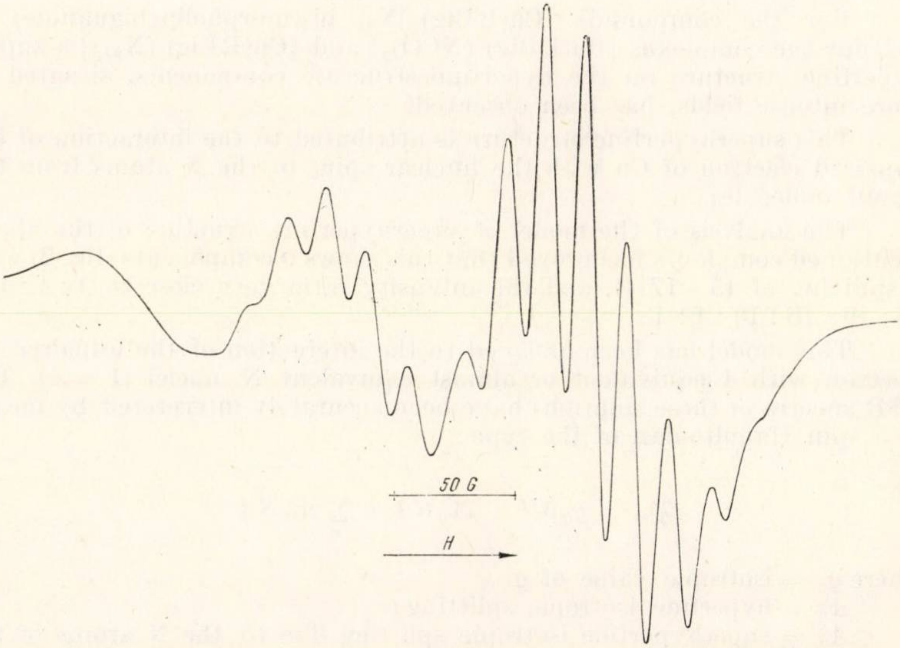


Fig. 2. — Superhyperfine structure from N atoms on the component of hyperfine structure located at high frequency field, for the $[Cu(RBig)_2]\,(OH)_2$ complex in DMF at room temperature.

I and I^N stand for the nuclear spins of the metal and of the N nuclei of the ligand, respectively, the last term implying a summation on the four N nuclei which participate in the bonding.]

From these spectra we could determine the isotropic values of the spectroscopical splitting factors g_0 of the hyperfine structure constants A_0, and of the superhyperfine structure constants A_0^N.

Since the ESR spectra of the complexes [Cu(RBig) $(NCO)_2$] and [Cu (RBig) $(N_3)_2$], at room temperature, show a model of superhyperfine structure and splittings similar to those of the complexes in the group [Cu $(RBig)_2$]X_2, we may conclude that in the case of these complexes the cyanide groups are bound by the N atoms and the coordination of N atoms in the cyanate and azide groups occurs so that the interaction of the unpaired Cu electron should take place also with four equivalent N almost equivalent N nuclei.

As concerns the complexes [Cu (RBig)Cl_2], [Cu (RBig) Br_2], [Cu (RBig) $(NO_3)_2$] and [Cu (RBig) $(NCS)_2$] they all show a superhyperfine structure with over 9 components.

Unfortunately this structure is not quite well resolved, to enable the accurate determination of the number of components and of the distribution of their intensities, so that approximately 13 components have been observed, with a splitting similar with that found in the bis(morpholinebiguanide).

This would suggest at least for the first two complexes, an interaction of the unpaired Cu electron with two non-equivalent pairs of N atoms, that could be achieved by assuming the functioning of the biguanide ligand in these cases, as a tetradentate ligand.

Such formulation could be supported also by the fact that in the above halogenated complexes, the halogens proved to be ionogenic and precipitating in glycerine solution with $AgNO_3$.

As regards the complexes [Cu (RBig) $(NO_3)_2$] and [Cu (RBig) $(NCS)_2$] their superhyperfine structure may result either from the interaction with a tetradentate ligand, as for the halogenated complex, or from the interaction of the unpaired electron of the central metal with two non-equivalent pairs of N atoms : one from the morpholine biguanide, that would function as a bidentate ligand, and the other from the NO_3^- or NCS^- groups. In the latter case, the bonding of the thiocyanate group occurs by the N atom.

c) *Frozen solutions*. The ESR spectra for the frozen solutions of the Cu (II) complexes under consideration, show 2 sets of hyperfine lines corresponding to the $g_{||}$ and $g_{\perp}$ tensors. For the bis(morpholine biguanide) complexes, the hyperfine structure with 4 components corresponding to $g_{||}$ is well resolved ; but for intense fields, the last two components partly overlap with those corresponding to $g_{\perp}$. As concerns the hyperfine structure corresponding to $g_{\perp}$, this is not resolved for either of the above complexes. These spectra also present a superhyperfine structure generally noticed on the hyperfine components situated at high fields corresponding to $g_{||}$.

For the complexes $[Cu(RBig)_2](OH)_2$ and $[Cu(RBig)_2](NCO)_2$ the superhyperfine structure is also noticed on the low field components with $m = 3/2$ and $1/2$ corresponding to $g_{||}$ (fig. 3). The analysis of this superhyperfine structure results in 9 components corresponding to the interaction with four equivalent N nuclei, with a A^N splitting of 17–18 *G*.

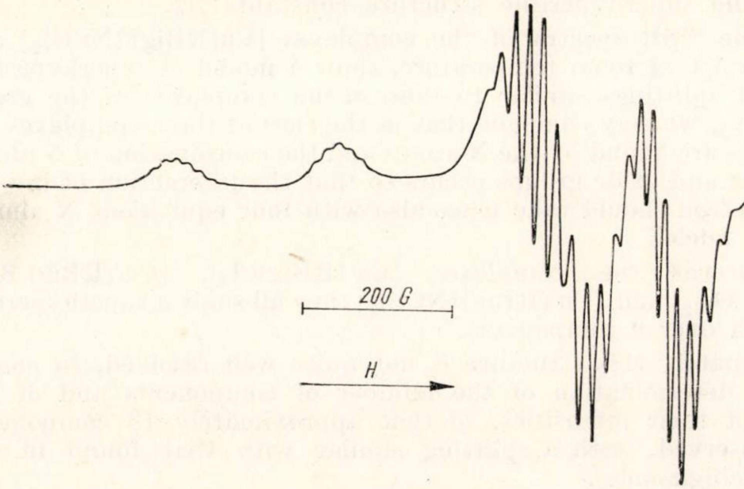


Fig. 3. – ESR spectrum of the $[Cu(RBig)_2](OH)_2$ complex solution in DMF recorded at 77°K.

The superhyperfine structure corresponding to $g_{\perp}$ is difficult to be analysed, because of the overlap with the components of hyperfine and superhyperfine structure situated at the high field of $g_{||}$ (fig. 3).

The mono-morpholinbiguanide compounds $[Cu(RBig)X_2]$ in frozen solutions show ESR spectra with well resolved hyperfine structure corresponding to $g_{||}$ while that corresponding to $g_{\perp}$ is not resolved and overlaps on the component situated at high field with $m = -3/2$ of $g_{||}$.

The superhyperfine structure would have been interesting to investigate for the frozen solutions of these complexes. Unfortunately within the recorded spectra, it is only partly resolved. Besides, this structure appearing on the component with $m = -3/2$ of $g_{||}$, overlaps with the hyperfine and superhyperfine structure corresponding to $g_{\perp}$, the number of components and the corresponding splittings being thus impossible to be established.

From the foregoing it results that from the ESR spectra of frozen solutions (77°K) of the complexes under consideration, one may determine accurately the values of $g_{||}$ and $A_{||}$. Since the components of hyperfine structure corresponding to $g_{\perp}$ are not resolved, and due to the overlap with those corresponding to $g_{||}$, the values of $g_{\perp}$ and $A_{\perp}$ have been obtained by using Kivelsen's [26] and McConnell's [27] relations

$$3\,g_0 = g_{||} + 2\,g_{\perp}$$
$$3\,A_0 = A_{||} + 2\,A_{\perp} \tag{1}$$

---

[26] D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1094 (1960).
[27] H. M. Mc Connell, *J. Chem. Phys.*, **25**, 709 (1956).

results being summarized in table 1.

Also, since for the bis(morpholinbiguanide) complexes only a superhyperfine structure has been noticed with 9 components corresponding

Table 1

EPR parameters from solutions in DMF and frozen glasses

Compounds	g_0	A_0 (G)	$g_{\|\|}$	$A_{\|\|}$ (G)	$g_\perp$	$A_\perp$ (G)	A_0^N (G)	A^N
$[Cu(RBig)_2]Cl_2$	2.1125	92	2.1845	223	2.0765	26.5	16.2	18.5
$[Cu(RBig)_2]Br_2$	2.1002	93	2.1909	214	2.0548	32.5	15.6	18.2
$[Cu(RBig)_2](NO_3)_2$	2.0989	90	2.1883	209	2.0542	30.5	16	17.5
$[Cu(RBig)_2](NCO)_2$	2.0948	91	2.1674	226	2.0585	23.5	16	18.5
$[Cu(BRig)_2](OH)_2$	2.0917	94	2.1530	216	2.0610	33	17	17.5
$[Cu(RBig)Cl_2]$	2.1209	75	2.2534	167	2.0546	29	17.5	17.5
$[Cu(RBig)Br_2]$	2.1195	75	2.2784	171	2.0400	27	17.5	17.5
$[Cu(RBig)(NO_3)_2]$	2.1255	78	2.2696	175	2.0534	29.5	16.5	16
$[Cu(RBig)(NCO)_2]$	2.1209	77	2.2483	178	2.0572	26.2	15	—
$[Cu(RBig)(NCS)_2]$	2.1265	72	2.2610	185	2.0592	15.5	16.2	—
$[Cu(RBig)(N_3)_2]$	2.1033	82	2.2183	190	2.0458	28	16.2	—

The uncertainity in g_0 is ± 0.0015 and in g is ± 0.0020

to $g_{||}$, one may conclude that in these complexes the Cu^{2+} ions coordinates in only one way the biguanide ligands and that is not possible to separate the hyperfine structure from the ^{63}Cu and ^{65}Cu.

DISCUSSION

Taking account of the characteristics of the ESR spectra and of the planar geometry suggested by the electronic spectra, one considers that the Cu(II) ion lies, in these complexes, in a tetragonal field. In this case the values of the g tensor will be given by the formulae :

$$g_{||} = 2.0023\left(1 - \frac{a\lambda}{\Delta E_{xy}}\right) \tag{2}$$

$$g_{\perp} = 2.0023\left(1 - \frac{b\lambda}{\Delta E_{xz}}\right) \tag{3}$$

where λ is the spin-orbit coupling constant for the free Cu(II) ion which is equal to -828 cm^{-1}, [28] a and b are 2 constants pointing to the deviation with respect to the simple ionic bond and ΔE_{xy} and ΔE_{xz} stand for the energies of the electronic transition $^2B_{2g} \leftarrow {^2B_{1g}}$ and $^2E_g \leftarrow {^2B_{1g}}$, respectively. In the case of a tetragonal field $a \leqslant 4$ and $b \leqslant 1$, for the determination of a and b one needs the values of ΔE_{xy} and ΔE_{xz} which have been obtained from the optical absorption spectra and which are given in table 2 for solutions in DMF and MeOH of the complexes under consideration.

---

[28] A. A. Abragam and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 135 (1951).

Table 2

Transition energies ΔE_{xy} and ΔE_{xz} from optical spectra in DMF and MeOH and values of constants b and a.

Compound	DMF				MeOH			
	ΔE_{xy} (cm^{-1})	ΔE_{xz} (cm^{-1})	a	b	ΔE_{xy} (cm^{-1})	ΔE_{xz} (cm^{-1})	a	b
$[Cu(RBig)_2]Cl_2$	20000	—	2.20	—	18691	29762	2.14	0.94
$[Cu(RBig)_2]Br_2$	20000	—	2.27	—	18691	29762	2.06	1.01
$[Cu(RBig)_2](NO_3)_2$	20000	—	2.24	—	18691	29762	—	—
$[Cu(RBig)_2](NCO)_2$	18868	—	1.88	—	18691	29762	1.99	0.90
$[Cu(RBig)_2](OH)_2$	20000	—	1.82	—	19608	29762	2.07	0.91
$[Cu(RBig)Cl_2]$	15625	23148	2.37	0.73	15151	23809	2.37	0.94
$[Cu(RBig)Br_2]$	15873	23256	2.64	0 72	15151	23256	2 61	0.81
$[Cu(RBig)(NO_3)_2]$	15625	23148	2.52	0.71	15151	23809	2.52	0.64
$[Cu(RBig)(NCO)_2]$	17241	23148	2.56	0.76	—	—	—	—
$[Cu(RBig)(NCS)_2]$	16667	29411	2.60	1.00	15873	29240	—	—
$[Cu(RBig)(N_3)_2]$	—	27027	—	0.71	16130	27173	—	—

Mentioned should be made that the two electronic transitions could not be determined in every case from the optical spectra. For instance in the case of the bis-biguanide complexes in DMF solutions, ΔE_{xz} could not be accurately determined. This may be accounted for by the fact that both above mentioned transitions having a *d-d* character, are less intense than the bands from the $\pi-\pi$ transitions of the ligand and which may cover them in some cases. With these values we have calculated the constants a and b, results being listed in table 2.

More detailed information on the character of the Cu-N bond in these complexes may be obtained by resolving the constants a and b into their constituents parts. Thus, according to molecular orbital theory, the Cu (II) electrons in the tetragonal complexes are distributed in accordance with the electronic states described by the wave functions obtained by the linear combinations of the 3*d* functions of Cu and the functions of the atoms by which the bonding of the ligand occurs.[29,30-32]

$$\psi_{B_{1g}} = \alpha\, d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2}\,\alpha'\,(-\,\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)}) \tag{4}$$

$$\psi_{B_{2g}} = \beta\, d_{xy} - \frac{1}{2}(1-\beta^2)^{1/2}\,(p_y^{(1)} + p_x^{(2)} - p_y^{(3)} - p_x^{(4)}) \tag{5}$$

---

[29] K. W. H. STERENS, *Proc. Roy. Soc.*, **A 219**, 542 (1953).

[30] J. OWEN, *Discuss. Faraday Soc.*, **19**, 127 (1955).

[31] M. TINKLAM, *Proc. Roy. Soc.*, **A 236**, 549 (1956).

[32] D. KIVELSON and R. NEIMAN, *J. Chem. Phys.*, **35**, 149 (1961).

$$\psi_{E_g} = \begin{cases} \partial d_{xz} - (1-\partial^2)^{1/2}\,(p_z^{(1)} - p_z^{(3)})\cdot\dfrac{1}{\sqrt{2}} & (6) \\[2ex] \partial d_{yz} - (1-\partial^2)^{1/2}\,(p_z^{(2)} - p_z^{(4)})\cdot\dfrac{1}{\sqrt{2}} & (7) \end{cases}$$

where $\sigma^{(i)}$ represents the hybrid N orbitals of the type:

$$\sigma^{(i)} = n\,p^{(i)}\,F\,(1-n^2)^{1/2}\,s^{(i)} \tag{8}$$

and α, β and δ are the coefficients which point to the ionic character of the orbitals B_{1g}, B_{2g} and E_g. Since the electrons in the B_{1g} orbitals give rise to the σ bondings of the central ion with the ligands, the electrons on the B_{2g} orbitals, the π in-plane bonding, and those on the E_g orbital, the π out-of-plane bonding, the coefficients α^2, β^2 and δ^2 express the covalent character of the σ, π in-plane and out-of-plane bonding, respectively. These coefficients are related to the spin Hamiltonian parameters for the axial symmetry [19, 28] by the relations [32, 33].

$$g_{\|} = 2.0023 - \frac{8\lambda}{\Delta E_{xy}}\,[\alpha^2\beta^2 - f(\beta)] \tag{9}$$

$$g_{\perp} = 2.0023 - \frac{2\lambda}{\Delta E_{xz}}\,[\alpha^2\partial^2 - f(\partial)] \tag{10}$$

$$A_{\|} = P\left[-\alpha^2\left(\frac{4}{7}+\mathrm{K}\right) - 2\lambda\alpha^2\left(\frac{4\beta^2}{\Delta E_{xy}} + \frac{3\partial^2}{7\Delta E_{xz}}\right)\right] \tag{11}$$

$$A_{\perp} = P\left[\alpha^2\left(\frac{2}{7}-\mathrm{K}\right) - \frac{22}{14}\cdot\frac{\lambda\alpha^2\partial^2}{\Delta E_{xz}}\right] \tag{12}$$

where

$$f(\beta) = \alpha\alpha'\beta^2 S + \alpha\alpha'\beta(1-\beta^2)^{1/2}\frac{T_{(n)}}{2} \tag{13}$$

$$f(\partial) = \alpha\alpha'\,\partial^2 S + \alpha\alpha'\,\partial\,(1-\partial^2)^{1/2}\frac{T_{(n)}}{2} \tag{14}$$

K – the Fermi contact term for the free ion; which, for copper has a value of 0.43 ± 0.02. [28, 34]

---

[33] H. R. Gersman, and J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3221 (1962).

[34] Abragam, M.H.L. Pryce and J. Horowitz, *Proc. Roy. Soc.*, **A 230**, 169 (1955).

$T_{(n)}$ — is an integral over the complex functions of the ligand, depending on the hybridization kind and that has the value of 0.333 for the coordination by N atoms.

$$P = 2\gamma_{Cu}\,\beta_0\,\beta_N < d_{x^2-y^2}|r^{-3}|\,d_{x^2-y^2} > = -0.036\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

γ_{Cu} — being the magnetic moment of Cu (^{63}Cu or ^{65}Cu) and β_0 and β_N — the Bohr and nuclear magneton, and α'-obtained from the normalization condition of the orbital $\psi_{B_{1g}}$

$$\alpha^2 + \alpha'^2 - 2\alpha\alpha' S = 1 \qquad (15)$$

represents the coefficient of the ligand's orbitals in the expression of the molecular orbital of the ground state and S is the overlap integral, that for nitrogen has been taken, as usually, of 0.093. [35]

By using the values of ESR spectra parameters, experimentally determined, we have calculated α^2 for the complexes under investigation, using a simplified expression of the relation (11).

$$\alpha^2 = -\frac{A_{||}}{P} + (g_{||} - 2.0023) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2.0023) + 0.04 \qquad (16)$$

The values of α^2 have been used to the calculus of α' and α^2 by means of eq. (15) (see table 3). We have also calculated α^2 with the formula advanced by Zamaraev, [36] that is favoured by the single use of the magnitudes g_0 and A_0 obtained, fairly accurately, from the spectra of the solutions and avoiding $g_{\perp}$ that could be difficultly determined with accuracy in the spectra of frozen solutions :

$$\alpha_z^2 = \frac{1}{K}\left[\frac{|A_0|}{P} + g_0 - 2\right] + 0.02 \qquad (17)$$

The obtained values (table 3) are, for most of the considered complexes, fairly close to those calculated by relation (16), the differences ranging from 0.01 to 0.06. Only for the complexes [Cu(RBig) $(SCN)_2$] in DMF and [Cu(RBig) $(NO_3)_2$] in MeOH, the differences are somewhat higher (0.09). These differences might result from a possible deviation from the tetragonal symmetry of these complexes or from the possible formation of some weak bonds between the central atom of the tetragonal complex and the solvent's molecules. Using the values of α^2, α' and relations (9) and (13) we have calculated the values of β' and β^2. As regards the δ^2 values, they have been obtained by relations (10) and (14) ; we should however mention that they are fairly approximate due to the uncertain assignment of the bands corresponding to the $^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$ (ΔE_{xz}) transition.

---

[35] D. R. HARTREE, "The calculation of atomic spectra", J. Wiley, New York, 1957.
[36] K. I. ZAMARAEV, *Zhur. strukt. Khim.*, **1**, 33 (1969).

The results are summarized in table 3.

The values of α^2 for the investigated complexes, range from 0.82 to 0.88 and we may consider that the σ bonding show a moderate covalence degree.

Table 3

LCAO – MO parameters

Compounds	DMF				Me OH			
	α^2	α'^2	β^2	δ^2	α^2	α'^2	β^2	δ^2
			$[Cu\,L_2]X_2$					
$[Cu\,(RBig)_2]Cl_2$	0.88	0.19	0.70	—	0.88	0.19	0.67	1.10
$[Cu\,(RBig)_2]\,Br_2$	0.86	0.21	0.74	—	0.89	0.18	0.70	1.20
$[Cu\,(RBig)_2]\,(NO_3)_2$	0.84	0.24	0.75	—	—	—	—	—
$[Cu\,(RBig)_2]\,(NCO)_2$	0.86	0.21	0.63	—	0.86	0.21	0.66	1.10
$[Cu\,(RBig)_2]\,(OH)_2$	0.87	0.20	0.59	—	0.84	0.24	0.70	1.14
			$[Cu\,L\,X_2]$					
$[Cu\,(RBig)\,Cl_2]$	0.80	0.31	0.84	0.99	0.83	0.25	0.79	1.18
$[Cu\,(RBig)\,Br_2]$	0.83	0.25	0.87	0.73	0.87	0.20	0.82	0.89
$[Cu\,(RBig)\,(NO_3)_2]$	0.84	0.24	0.83	0.94	0.86	0.21	0.81	0.83
$[Cu\,(RBig)\,(NCO)_2]$	0.83	0.25	0.85	0.99	—	—	—	—
$[Cu\,(RBig)\,(NCS)_2]$	0.86	0.21	0.84	0.22	—	—	—	—
$[Cu\,(RBig)\,(N_3)_2]$	0.82	0.26	—	0.95	—	—	—	—

It has also to be mentioned that there are no marked differences of these values for the various complexes. However, somewhat smaller values are noticed for the complexes of the type $[Cu\,L\,X_2]$. The values of α^2 for Cu(II) complexes with morpholinebiguanide are similar to those registered for Cu(II) complexes with dimethylbiguanide, [24] ethylenediamine, propylenediamine, trimethylenediamine, [36] acetylglyglycil, 1-histidilglycine [37] a.s.o.

The β constant describes the covalent character of the in-plane π bonding. Table 3 shows that for bis-morpholinebiguanide $[Cu(RBig)_2]X_2$ the values of β^2 cover the range 0.59–0.75 and show a pronounced covalent character. If for complexes of this group with Cl^-, Br^- and NO_2^-, the values of β^2 are close to each other, for complexes with NCO^- and especially OH^- these values are sensibly smaller, the last complex showing the most marked covalent character of the in-plane π bonding.

The mono-morpholinebiguanide complexes $[Cu\,(RBig)X_2]$ have greater β^2 values (between 0.83–0.87) denoting a weaker covalent character for the in-plane π bonding as compared to the bis(morpholinebiguanide) complexes. For the investigated complexes, the values of β^2 are generaly more differentiated as compared to the values of α^2 and this allowe to consider them, as a more sensitive indication of the covalent character.

---

[37] G. F. Bryce, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3549 (1966).

As regards the δ constant, this characterizes the out-of-plane π bonding. As table 3 shows, for the investigated complexes, δ^2 has values close to 1, denoting a less covalent character of the out-of-plane π bonding as compared to the other σ and π bonding. For the complexes of the type $[CuL_2]X_2$ in DMF, we could not calculated these constants' values since ΔE_{xz} from the electronic spectra could not be accurately determined. Even in the case where they have been calculated, e.g. in the solutions of these complexes in MeOH, the values going beyond 1 for δ^2 suggest either inaccuracy in the determination of ΔE_{xz} from electronic spectra, or an ambiguous assignment of the band corresponding to the $E_g \leftarrow B_{1g}$ transition in these spectra. Such difficulties in the determination of δ^2 are, however, very frequently met for the Cu(II) complexes, some authors considering even $\delta^2 = 1$. [20]

Some information on the covalent character of the Cu-N bonding may be also obtained from the superhyperfine structure. Thus, if the electronic distribution in the orbital of the ligand is described by hybrid orbital sp² directed to the Cu ion, from the interaction electron-nucleus term of the spin Hamiltonian, by neglecting the anisotropic contribution as being small, and taking only the Fermi contact term, the following expression is obtained for the electron-nucleus coupling energy. [32]

$$W = \frac{4\pi}{9} \gamma_N \, \beta_0 \, \beta_N \, (\alpha'^2) \, \delta_N (r) \tag{18}$$

where :

β^2 and β_N is the Bohr and respectively the nuclear magneton

γ_N — thegiromagnetic ratio for ^{14}N nucleus.

δ_N — the 2*s* electron density at the nucleus of the N atom, that according to Maki and McGarvey [38] assumes the values of 33.4×10^{24} cm^{-3}

From the formula (18) and using the superhyperfine splittings measured at room temperature, we have calculated the values α'^2, α and α^2 for the complexes under study (table 4). The values for α^2 thus measured are close to those obtained from the hypersuperfine structure and the recorded differences are similar to those obtained for other Cu(II) complexes, too. [22]

As regards the possible determination of some relations between the covalent character of the bondings of these complexes and the experimental parameters of the ESR spectra, the above results lead to the remark that, like for the complexes with dimethylbiguanide, as β^2 values are decreasing, therefore as the covalent character of the bondings becomes more marked, the isotropic factor of spectroscopical splitting g_0 becomes smaller and A_0, the isotropic hyperfine splitting greater.

At the same time we found that $g_{||}$ decreases with the increase in the covalent character of the bonding, while the corresponding hyperfine splittings become greater. It should be also mentioned that among these magnitudes $g_{||}$ appears to be more sensitive to the variation in the covalent character of the compound. This could constitute an indication as the covalent character of the bonding in such complexes.

---

[38] A. H. Maki and B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, **29**, 35 (1958).

The contribution has also been concerned with the spectra of the solutions of the above complexes in DMF and in MeOH ; the values of the spectral parameters have registered some differences. Undoubtedly such differences may be accounted for by the influence of the solvent on the solved substance. However, to be able to state precisely this influence one should necessarily study, by ESR, the solutions of these complexes in a wider range of solvents with various characteristics. This topic will be dealt with in a forthcoming paper.

Table 4

α', α'^2, α **and** α^2 **values calculated from superhyperfine structure**

Compounds	D M F				Me O H			
	α'	α'^2	α	α^2	α'	α'^2	α	α^2
$[Cu\ (RBig)_2]\ Cl_2$	0.60	0.36	0.856	0.732	0.59	0.35	0.859	0.74
$[Cu\ (RBig)_2]\ Br_2$	0.59	0.34	0.864	0.745	0.59	0.35	0.858	0.74
$[Cu\ (RBig)_2]\ (NO_3)_2$	0.59	0.34	0.858	0.74	—	—	—	—
$[Cu\ (RBig)_2]\ (NCO)_2$	0.59	0.35	0.859	0.74	0.63	0.39	0.834	0.70
$[Cu\ (RBig)_2]\ (OH)_2$	0.63	0.40	0.832	0.69	0.61	0.37	0.851	0.72
$[Cu\ (RBig)\ Cl_2]$	0.62	0.39	0.838	0.70	0.60	0.36	0.853	0.73
$[Cu\ (RBig)\ Br_2]$	0.62	0.39	0.838	0.70	0.58	0.34	0.868	0.75
$[Cu\ (RBig)\ (NO_3)_2]$	0.61	0.37	0.850	0.72	0.60	0.36	0.856	0.73
$[Cu\ (RBig)\ (NCO)_2]$	0.58	0.34	0.868	0.75	—	—	—	—
$[Cu\ (RBig)\ (NCS)_2]$	0.60	0.36	0.854	0.73	0.60	0.36	0.853	0.73
$[Cu\ (RBig)\ (N_3)_2]$	0.60	0.36	0.856	0.73	0.60	0.36	0.855	0.73

Revue Roumaine de Chimie, 16, *5,* **667–679 (1971)**

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 681 – 685 (1971)

KINETIC DETERMINATION OF COBALT TRACES. VII[*] WITH DIRECT BRILLIANT ORANGE

D. COSTACHE

Department of Analytical Chemistry
University of Bucharest
Splaiul Independenţei 89

Received November 9, 1970

The catalytical effect of cobalt on the oxidation of direct brilliant orange with peroxide in alkaline medium has been used for its analytical determination. The value of the rate constants is given and the influence of the concentration of reactives and temperature is studied. The method may be applied in the range 2.17×10^{-8} g Co/ml to 10.88×10^{-8}g Co/ml.

It is well known in the speciality literature that organic substances having two hydroxyls in *ortho* position lead, in alkaline medium and under the influence of peroxide, to colourless products, and that the rate of these reactions is influenced by the presence of cobalt traces. Based on the catalytic effect of cobalt on the above mentioned oxidizing reactions, one has established dosing methods of the cobalt. Some of them are mentioned in.[1-16]

---

[*] Part VI. D. COSTACHE, *Rev. Roumaine Chim.* **16**, 565 (1971)

[1] J. BOGNAR, *Mikrochim. Acta*, **5**, 901 (1961).

[2] J. BOGNAR and O. JELLINEK, *Acta Chim. Acad. Sci Hung.*, **29**, 131 (1961). **29**, 139 (1961); **29**, 319 (1961).

[3] E. SCHULEK and J. LASLOVSKI, *Mikrochim Acta*, **1**, 41 (1960).

[4] N. B. PARHOMENKO, G. A. PRIK and K. B. IAŢSIMIRSKI, *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 599 (1961).

[5] V. M. PESHKOVA, J. F. DOLMANOVA and N. N. CHEMENOVA, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 1228 (1963).

[6] A.K. BABKO and N. M. LUKOVSKAIA, *Ukrain. Khim. Zhur.*, **28**, 968 (1962).

[7] S. G. ORADOVSKI, *Khim. Protsesy Moyakh Okeankh Acad. Nauk.*, 78 (1966).

[8] J. LASZLOVSKI, *Magyar Kém. Folyoirat*, **71**, 260 (1965); **71**, 99 (1965).

[9] J. BOGNAR, *Microchim. Acta*, **4**, 801 (1963).

[10] J. BOGNAR and L. SIPOS, *Mikrochim. Acta*, **5**, 442 (1963).

[11] GR. POPA and D. COSTACHE, *Anal. Univ. Bucureşti*, **16**, 107 (1967).

[12] GR. POPA and D. COSTACHE, *Rev. Roumaine Chim.*, **8**, 963 (1967).

[13] GR. POPA and D. COSTACHE, *Anal. Univ. Bucureşti*, **16**, 21 (1968).

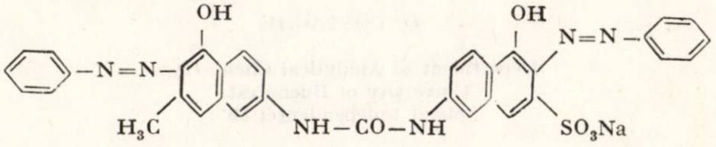
[14] D. COSTACHE and GR. POPA, *Anal. Univ. Bucureşti*, **17**, 53 (1968).

[15] D. COSTACHE, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1181 (1970).

[16] D. COSTACHE and GR. POPA, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1349 (1970).

We have later found a new class of substances, namely azoderivatives presenting a hydroxyl group in *ortho* position towards the azo group, the oxidizing reaction of which hydrogen peroxide is influenced by the presence of cobalt traces.[17–21]

The present paper carries on this study, the reactive used being of the same above mentioned class, and known as direct brilliant orange.



EXPERIMENTAL

Reactives : The reacting solution was obtained by solving in water (0.0132 %). The peroxide by diluting hydrogen peroxide had a 8.30 % concentration. The alkaline medium of the reaction was obtained by using a solution of sodium hydroxide 1 N. The cobalt solution was obtained by solving spectrally pure metallic cobalt in weak sulphuric acid. For all solutions bidistilled water was used.

Apparatus : The measurements were carried out with a horizontal Pulfrich Zeiss Jena spectrophotometer at a wavelength of $\lambda = 500$ nm.

Working method : The reaction mixture was prepared in 25 ml flasks in the following order and quantities : 2 ml reactive, 5 ml NaOH solution, 5 ml hydrogen peroxide and variable cobalt quantities. It is then brought to mark with bidistilled water. The chronometer is started, the content of the flask is well stirred and then poured into the spectrophotometer's vat, the optic density being read every two minutes. As a result of the oxidizing reaction, the direct brilliant orange initially coloured loses its colour so that water is to be added in the reference sample vat.

In the spectrophotometer vat the concentration of the substances is as follows :

Direct Brilliant Orange	1.05×10^{-5} g/ml
Hydrogen peroxide	1.66×10^{-2} g/ml
Cobalt	$2.17 \times 10^{-8} - 10.88 \times 10^{-8}$ g/ml

With a view to establishing optimum reaction conditions, some preliminary determinations have been made : the influence of the pH, of the hydrogen peroxide's concentration, and so on.

The influence of the pH on the reaction rate is given in figure 1.

The influence of hydrogen peroxide on the reaction rate is shown in figure 2.

The graphs show that the reaction rate is at its highest in the pH range 11.5 — 13.0 and in the H_2O_2 concentration field ranging from 0.33×10^{-2} to 3.32×10^{-2} g H_2O_2/ml.

---

[17] Gr. Popa and D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 573 (1968)
[18] D. Costache and P. Junie, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 597 (1970).
[19] D. Costache and Gr. Popa, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 761 (1970).
[20] D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 945 (1970).
[21] D. Costache and Gr. Popa, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1061 (1970).

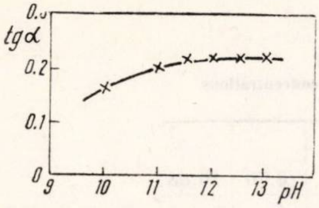


Fig. 1.— Influence of pH on the reaction rate.

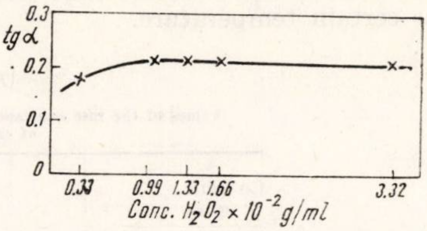


Fig. 2. — Influence of peroxide concentration on the reaction rate.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Based on the experimental data (fig. 3), we have studied the reaction order, which was found to be of the first order and the corresponding kinetic relationship which is

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt \qquad (1)$$

We have thus a pseudomonomolecular reaction as against the concentration of the coloured organic reactive.

We relate the concentration of the organic reactive to the optical density by means of the Lambert-Beer relationship, obtaining

$$\ln \frac{D_0}{D} = kt \qquad (2)$$

or

$$\ln D = \ln D_0 - kt \qquad (3)$$

where D_0 and D represent the optical densities at the initial moment, and at a certain moment, t. We consider two successive readings, and eliminate the optical density at the initial moment, obtaining:

$$k = \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{t_2 - t_1} \cdot 2.303 \qquad (4)$$

which represents the relationship for the calculation of the rate constants of the uncatalytic and caralytic reactions. Results can be seen in table 1.

The reaction rate is influenced by temperature, thus affecting the value of the rate constants. Results are given in table 2.

It henceforth results that the measurements must be carried out at a certain temperature.

Table 1

Values of the rate constants for different concentrations of catalyser

Co conc. g/ml × 10^{-8}	—	2.17	5.44	8.70	10.88
$k \times 10^{-3}$ (min^{-1})	2.63	5.33	9.53	13.35	14.52

We have further passed on to proper measurements, reading the optical density of the reaction mixture every two minutes. Results are shown in figure 3.

Table 2

Variation of rate constants under the influence of temperature

t°C	10	20	30	40
$k \times 10^{-3}$ (min^{-1})	1.27	2.63	5.08	11.21

We have chosen the " tangent method " for the measurement of the cobalt, representing in semilogarithmic coordinates the optical density *versus* time, as in figure 3, after which, according to relation (3), one obtains straight lines.

Measuring the angles of these lines with the abscissa, finding out the value of their tangents and representing these as a function of the cobalt concentration, one obtains figure 4, which can be used as a working graph.

In the case of unknown sample, one adopts the same working technique and by means of figure 4 finds out the cobalt concentration. We have further studied the influence of alien ions, and found that the

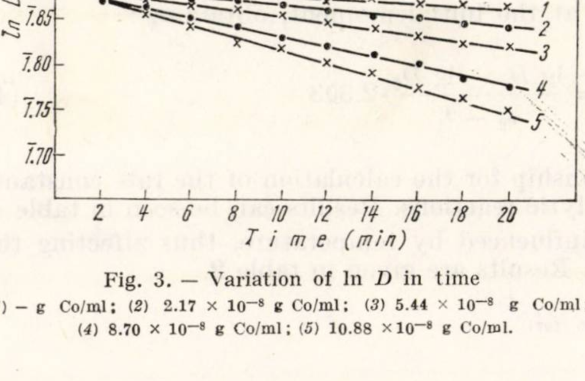


Fig. 3. — Variation of ln D in time

(1) — g Co/ml; (2) 2.17 × 10^{-8} g Co/ml; (3) 5.44 × 10^{-8} g Co/ml; (4) 8.70 × 10^{-8} g Co/ml; (5) 10.88 × 10^{-8} g Co/ml.

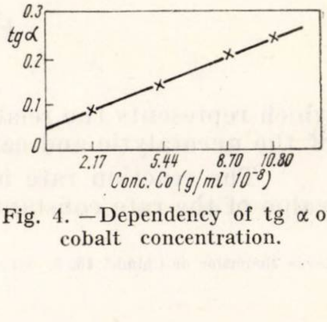


Fig. 4. — Dependency of tg α on cobalt concentration.

following ions affect the reaction rate : Fe^{2+}, Fe^{3+}, V^{5+}, Os^{8+}, if their ratio to cobalt is greater than 1,000 to 1.

Some measurements regarding the reproducibility of the method are given further in table 3.

Table 3

Reproducibility of the method

No of measurements	Co analysed g/ml	$\alpha°$	tg α	Co found in analysis g/ml $\times 10^{-8}$	Difference (g/ml $\times 10^{-8}$)
	2.17×10^{-8}	5	0.087	—	—
1		4	0.069	1.74	−0,43
2		5	0.087	2.17	—
3		5	0.087	2.17	—
4		6	0.105	2.82	+0.65
5		5	0.087	2.17	—
	5.44×10^{-8}	8	0.140	—	—
1		9	0.158	5.87	+0.43
2		8	0.140	5.44	—
3		9	0.158	5.87	+0.43
4		8	0.140	5.44	—
5		8	0.140	5.44	—
	8.70×10^{-8}	12	0.212	—	—
1		13	0.230	9.78	+1.08
2		12	0.212	8.27	−0.43
3		13	0.230	9.78	+1.08
4		13	0.230	9.78	+1.08
5		12	0.212	8.27	−0.43
	10.88×10^{-8}	14	0.249	—	—
1		14	0.249	11.10	+0.22
2		15	0.268	11.96	+1.08
3		15	0.268	11.96	+1.08
4		14	0.249	11.10	+0.22
5		14	0.249	11.10	+0.22

It results that the measurements of cobalt by this method has a good reproducibility.

The period for one determination is of 20 min.

Concluding, we can state that by the kinetic method one can measure cobalt in the concentration range 2.17×10^{-8} to 10.88×10^{-8} g Co/ml with a good reproducibility.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 687–694 (1971)

COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES HYDROXYACIDES. XVI[1]

L'OBTENTION DES COMPLEXES DE L'OXYCHLORURE DE ZIRCONIUM AVEC L'ACIDE D-GLUCONIQUE

CONST. GH. MACAROVICI et L. CZEGLÉDI

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, 59–65, Str. Donath

Reçu le 9 novembre 1970

On étudie l'obtention des complexes à l'état solide, en partant des solutions aqueuses de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ et d'acide D-gluconique. Huit combinaisons ont été isolées. On formule des considérations sur les structures probables de ces complexes.

Faisant suite aux observations lors des titrages potentiométriques[1] et spectrophotométriques,[2] on a étudié les possibilités d'obtention à l'état solide des combinaisons qui se forment entre le $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ et l'acide D-gluconique.

On a procédé à une série de synthèses par addition d'alcool éthylique au mélange des solutions aqueuses des composants (premier procédé).

Dans une autre série de synthèses on ajoute la solution aqueuse de $ZrOCl_2$ goutte à goutte, sous agitation, à une solution aqueuse d'acide D-gluconique alcalinisée. L'acide D-gluconique s'y trouve en quantité pour le rapport souhaité (1 Me : 1, 2 ou 3 moles d'acide D-gluconique), à côté d'un nombre d'équivalents de KOH destinés à fixer le pH = 9–10. La solution claire est additionnée de 3–5 volumes d'alcool méthylique (deuxième procédé).

Dans toutes les synthèses, on centrifuge le précipité blanc, floconneux, résulté, on lave à l'alcool aqueux et l'on fait sécher à l'air. Les substances sèches, pulvérulentes, sont analysées pour en établir la composition. Le zirconium a été dosé par voie complexonométrique, le carbone et l'hydrogène par la microanalyse habituelle, les groupements OH liés au zirconium d'après Zaïtsev et la teneur en eau par séchage sous vide à 100° sur P_2O_5.

---

[1] Const. Gh. Macarovici et L. Czeglédi, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1863 (1970).
[2] L. Czeglédi et Const. Gh. Macarovici, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1741 (1970).

SUBSTANCES OBTENUES

I. $2\,Zr(OH)_2 \cdot HG \cdot 4H_2O$[*]. On additionne 100 ml de solution aqueuse de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 0,1 M de 20 ml de HGH_4 0,25 M (1 Zr : 0,5 HGH_4). A la solution au pH = 2–3 on ajoute 4 volumes d'alcool éthylique. La substance contient des traces de chlore

$$2Zr(OH)_2 \cdot (C_6H_8O_7) \cdot 4H_2O (514,666)$$

calculé : Zr 35,45 ; C 14,00 ; H 3,92 ; OH 13,22 ; H_2O 14,00

trouvé : 35,44 ; 13,74 ; 3,84 ; 13,38 ; 14,84

La solution aqueuse de la substance devient acide et l'on titre un équivalent de H^+. *Calculé* : 0,19 ; *trouvé* : 0,18 %.

II. $3\,Zr(OH)_2 \cdot GH_2 \cdot HGH \cdot 5H_2O$. On additionne 75 ml de solution aqueuse de $ZrOCl_2$ 0,1 M de 30 ml de solution d'acide D-gluconique 0,25 M (1Zr : 1HGH_4). On traite la solution à pH = 2–3 de 3 volumes d'alcool éthylique

$$3\,Zr(OH)_2 \cdot 2(C_6H_9O_7) \cdot 5H_2O\ (852,064)$$

calculé : Zr 32,12 ; C 16,92 ; H 4,02 ; OH 11,98 ; H_2O 10,57

trouvé : 32,11 ; 17,13 ; 3,91 ; 11,82 ; 10,89

Dans la solution aqueuse devenue acide on titre 1 équivalent de H^+. *Calculé* : 0,12 ; *trouvé* 0,12 %.

III. $4\,Zr(OH)_2 \cdot 2HGH \cdot GH_3 \cdot 5H_2O$. On additionne la solution qui contient les composants de la même concentration que dans les synthèses précédentes, au rapport de 1Zr : 2HGH_4, de trois volumes d'alcool éthyilique

$$4\,Zr(OH)_2 \cdot 2(C_6H_9O_7) \cdot (C_6H_{10}O_7) \cdot 5H_2O\ (1171,446)$$

calculé : Zr 31,15 ; C 18,46 ; H 3,96 ; OH 11,62 ; H_2O 7,69

trouvé: 31,14 ; 18,70 ; 4,15 ; 11,71 ; 8,11

Dans la solution aqueuse de la substance devenue acide on titre 2 équivalents H^+. *Calculé*: 0,15 ; trouvé : 0,16 %.

IV. $4\,Zr(OH)_2 \cdot 2HGH_3 \cdot HGH_2 \cdot 2GH_3 \cdot 7H_2O$. On additionne 150 ml de solution d'acide D-gluconique 0,25 M de 6,0418 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ solide (1Zr : 2HGH_4). A la solution claire au pH = 2–3 on ajoute 2 volumes d'alcool éthylique. Le précipité résulté, qui se dépose facilement, est filtré à la trompe, lavé à l'alcool jusqu'à ce qu'il soit libre de chlore et séché à l'air. La substance blanche, pulvérulente, se dissout difficilement dans l'eau. La solution a un pH acide ; on titre 3 équivalents H^+. *Calculé* : 0,19 ; *trouvé* : 0,2 %.

$$4Zr(OH)_2 \cdot 2(C_6H_{11}O_7) \cdot 3(C_6H_{10}O_7) \cdot 7H_2O\ (1599.802)$$

calculé : Zr 22,81 ; C 22,52 ; H 4,66 ; OH 8,51 ; H_2O 7,88

trouvé : 22,81 ; 22,61 ; 4,75 ; 8,52 ; 12,37

Au dosage de l'eau on a trouvé 11 moles d'H_2O au lieu de 7 H_2O, comme on déduit des données analytiques des autres éléments. Il est probable que cette substance cède de l'eau aussi des oxydriles liés au zirconium.

V. $2\,Zr(OH)_2 \cdot KG \cdot 7H_2O$. Suivant le deuxième procédé, on additionne le mélange formé de 50 ml de HGH_4 0,1 M et de 40 ml de KOH 0,5 M, de 50 ml de $ZrOCl_2$ 0,1 M (1 Zr :

---

[*] $HGH_4 = C_6H_{12}O_7$; $GH_4 = C_6H_{11}O_7$; $GH_3 = C_6H_{10}O_7$; $GH_2 = C_6H_9O_7$; $GH = C_6H_8O_7$; $G = C_6H_7O_7$.

$1HGH_4 : 4KOH$). La solution à $pH \cong 9$ et on y ajoute 4 volumes d'alcool méthylique. La substance sèche dissoute dans l'eau donne une solution à $pH \cong 7-8$

$$K \cdot 2Zr(OH)_2 \cdot (C_6H_7O_7) \cdot 7H_2O \quad (606{,}806)$$

calculé : Zr 30,07 ; C 11,87 ; H 4,15 ; OH 11,21 ; K 6,44 ; H_2O 20,78
trouvé : 30,05 ; 11,44 ; 3,73 ; 11,23 ; 7,15 ; 14,62

Au dosage de l'eau on n'a trouvé que $5H_2O$.

VI. *$Zr(OH)_2 \cdot KGH_2 \cdot 2H_2O$.* On procède comme pour la synthèse précédente, mais au rapport de synthèse de $1 Zr : 2HGH_4 : 4{,}5KOH$; à la solution au $pH \cong 9$ on ajoute 4 volumes d'alcool méthylique.

Par analyse on détermine :

Zr 24,65 C 18,34 H 4,20 OH 9,81 K 8,46 H_2O 13,55

d'où il résulte le rapport de 1Zr : 5,78 C : 15,8 H : 2,18 OH : 2,85 H_2O : 0,82 K (1Zr : 6 C : 16 H : 2 OH : 2 H_2O : 1 K), ce qui correspond approximativement à $K \cdot Zr(OH)_2 \cdot (C_6H_9O_7) \cdot 2H_2O$ (393,497).

En variant le rapport de synthèse à $1Zr : 3HGH_4 : 5{,}5KOH$, il résulte la même substance.

Par analyse on détermine :

Zr 24,40 C 18,57 H 3,98 OH 9,39 K 8,40 H_2O 13,13 d'où il résulte le rapport de

1Zr : 5,78 C : 14,76 H : 2,06 OH : 0,80 K : 2,72 H_2O (1Zr : 6 C : 15 H : 2 OH : 1 K : 2 H_2O), ce qui correspond à la composition approximative de $K.\ Zr(OH)_2 \cdot (C_6H_9O_7) \cdot 2H_2O$ (393,497).

VII. *$3\ Zr(OH)_2 \cdot GH_2 \cdot KGH \cdot 9H_2O$.* On additionne le mélange de synthèse $1\ Zr : 1\ HGH_4 : 3{,}5\ KOH$ (la solution ayant le $pH \cong 9$), en vue de la précipitation, de 3 volumes d'alcool méthylique. Le précipité lavé à l'alcool méthylique, à l'état humide, est dissous dans le moins d'eau possible et reprécipité avec de l'alcool méthylique. Ce précipité floconneux est centrifugé et lavé à l'alcool méthylique. La substance sèche à aspect verreux, passée au mortier, donne une poudre blanche qui se dissout dans l'eau fournissant une solution à $pH = 7-8$

$$K \cdot 3Zr(OH)_2 \cdot C_6H_9O_7) \cdot (C_6H_8O_7) \cdot 9H_2O \qquad (962{,}220)$$

calculé : Zr 28,44 ; C 14,99 ; H 4,29 ; OH 10,60 ; K 4,06 ; H_2O 16,85
trouvé : 28,53 ; 15,29 ; 4,08 ; 10,51 ; 4,96 ; 13,07

Au dosage de l'eau on a trouvé seulement 7 H_2O.

VIII. *$4\ Zr(OH)_2 \cdot 2KGH \cdot GH_3 \cdot 10H_2O$.* On procède comme pour la substance VII, mais au rapport de synthèse de $1\ Zr : 2\ HGH_4 : 4{,}5\ KOH$ et la précipitation se fait avec 4 volumes d'alcool méthylique. Le précipité résulté après centrifugation est traité comme la substance VII

$$2K \cdot 4\ Zr(OH)_2 \cdot 2(C_6H_8O_7) \cdot (C_6H_{10}O_7) \cdot 10H_2O \quad (1333{,}710)$$

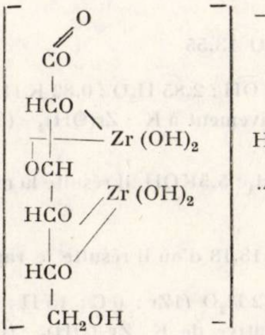
calculé : Zr 27,36 ; C 16,21 ; H 4,08 ; OH 10,20 ; K 5,86 ; H_2O 13,71
trouvé : 27,36 ; 16,19 ; 3,99 ; 10,24 ; 5,98 ; 12,74

En procédant de la même façon, mais au rapport des composants dans la solution de $1Zr : 3HGH_4 : 5{,}5KOH$, on obtient la même substance.

Les substances obtenues dissoutes dans l'eau ne précipitent avec l'ammoniaque qu'après que le complexe eut été détruit par ébullition avec HCl.

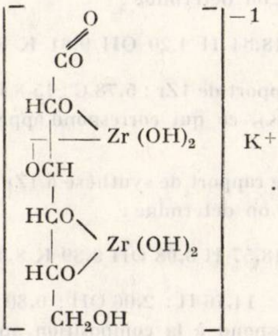
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

En fonction des conditions de synthèse, on remarque qu'en opérant suivant le premier procédé, au rapport de mélange de 1Zr : 0,5HGH_4, sans addition de KOH, il résulte de la solution à pH = 2—3 un composé de composition $2Zr(OH)_2 \cdot HG\ 4H_2O$, dont la structure est très probablement celle dont fait état la formule I



O
CO
HCO
Zr (OH)$_2$
OCH
Zr (OH)$_2$
HCO
HCO
CH$_2$OH
−1
H$^+$
.4H$_2$O

I

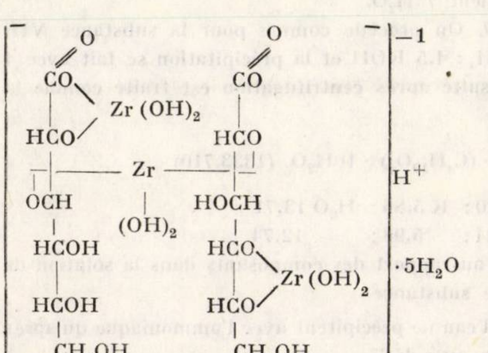


O
CO
HCO
Zr (OH)$_2$
OCH
HCO
Zr (OH)$_2$
HCO
CH$_2$OH
−1
K$^+$
·7H$_2$O

V

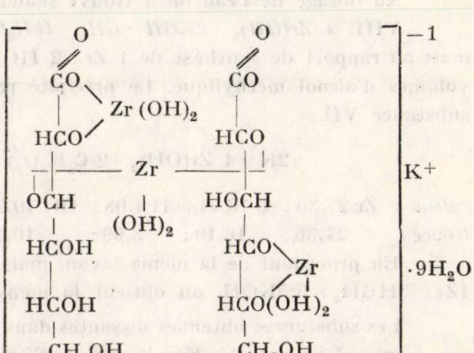
En milieu alcalin, selon le deuxième procédé, au rapport de mélange de 1Zr : 1HGH_4, il se sépare le sel de potassium correspondant à la substance I de composition $2Zr(OH)_2 \cdot KG \cdot 7H_2O$ et à la formule structurale V.

Au rapport de mélange de 1Zr : 1HGH_4, selon le premier procédé, il résulte le composé de composition $3Zr(OH)_2 \cdot GH_2 \cdot HGH \cdot 5H_2O$ dont la structure peut être représentée par la formule II



O
CO
Zr (OH)$_2$
HCO
Zr
OCH
(OH)$_2$
HCOH
HCOH
CH$_2$OH
O
CO
HCO
HOCH
HCO
Zr (OH)$_2$
HCO
CH$_2$OH
−1
H$^+$
·5H$_2$O

II

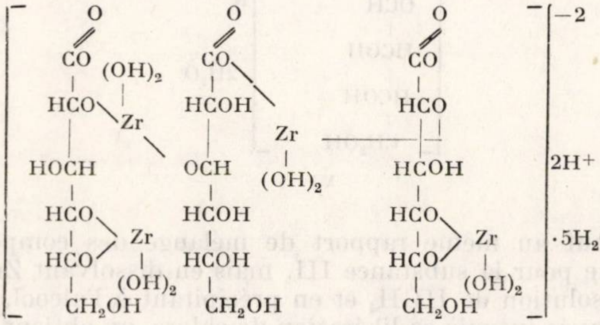


O
CO
Zr (OH)$_2$
HCO
Zr
OCH
(OH)$_2$
HCOH
HCOH
CH$_2$OH
O
CO
HCO
HOCH
HCO
Zr
HCO(OH)$_2$
CH$_2$OH
−1
K$^+$
·9H$_2$O

VII

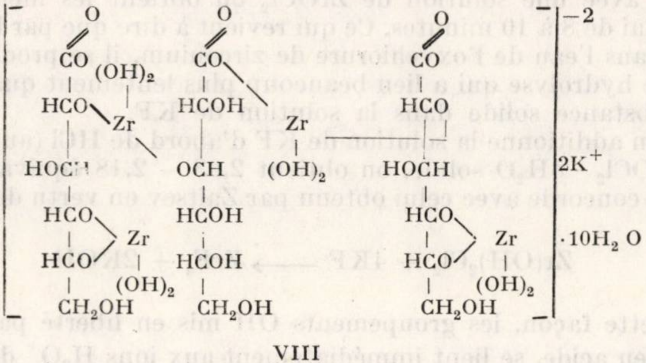
En milieu alcalin, après dissolution et reprécipitation, il résulte le sel de potassium correspondant de composition $3Zr(OH)_2GH_2 \cdot KGH \cdot 9H_2O$, ayant la structure probable représentée par la formule VII.

En faisant augmenter le rapport à 1Zr : $2HGH_4$, selon le premier procédé, on obtient la substance ayant la composition $4Zr(OH)_2 \cdot 2HGH \cdot GH_3 \cdot 5H_2O$ dont la structure probable est rendue par la formule III



III

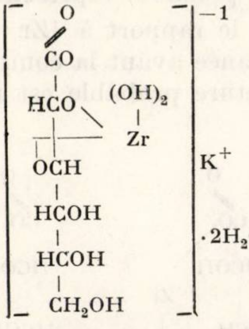
En milieu alcalin (procédé 2), après dissolution et reprécipitation, on obtient au même rapport de mélange la substance de composition $4Zr(OH)_2 \cdot 2KGH \cdot GH_3 \cdot 10H_2O$ dont la structure probable est rendue par la formule VIII



VIII

On obtient la même substance quand le mélange de synthèse est de 1Zr : $3HGH_4$: 5,5KOH.

Toujours en milieu alcalin, selon le deuxième procédé, au rapport de mélange de 1Zr : $2HGH_4$: 4,5KOH et 1Zr : $3HGH_4$: 5,5KOH, sans reprécipitation, on obtient des substances à la même composition : $Zr(OH)_2$ $KGH_2 \cdot 2H_2O$, ayant la structure probable VI



VI

En opérant au même rapport de mélange des composants (1Zr : $2HGH_4$) comme pour la substance III, mais en dissolvant $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ solide dans la solution de HGH_4 et en précipitant à l'alcool, la substance séparée étant lavée jusqu'à sa libération de chlore, on obtient une nouvelle combinaison acide tribasique à la composition : $4Zr(OH)_2 \cdot 2HGH_3 \cdot$ $\cdot HGH_2 \cdot 2GH_3 \cdot 7H_2O$, ayant la structure probable IV.

Dans les essais de dosage des groupements OH liés au zirconium, nous avons légèrement modifié la méthode appliquée par Zaïtsev [3] en introduisant la substance solide dans la solution de KF.

En effectuant le titrage des OH d'abord pour le $ZrOCl_28H_2O$ introduit à l'état solide dans la solution de KF, on titre 1 — 1,3 équivalents OH/Zr pendant une heure. Ces valeurs dépendent de la concentration KF. En travaillant avec une solution de $ZrOCl_2$ on obtient les mêmes résultats dans un délai de 8 à 10 minutes. Ce qui revient à dire que par la dissolution préalable dans l'eau de l'oxychlorure de zirconium, il se produit immédiatement une hydrolyse qui a lieu beaucoup plus lentement quand on introduit la substance solide dans la solution de KF.

Si l'on additionne la solution de KF d'abord de HCl (au titre connu), puis de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ solide, on obtient 2,03 — 2,18 équivalents OH/Zr. Le résultat concorde avec celui obtenu par Zaïtsev en vertu de la réaction :

$$Zr(OH)_2Cl_2 + 4KF \longrightarrow ZrF_4 + 2KOH$$

De cette façon, les groupements OH mis en liberté par les ions de F^- en milieu acide, se lient immédiatement aux ions H_3O^+ de la solution.

En titrant directement par HCl les groupements OH libérés par la substance IV (préparée récemment) suspendue d'abord dans l'eau, puis en y ajoutant la solution de KF, quand la substance se dissout, il en résulte 2 équivalents de OH/Zr dans un délai de 30 minutes.

Si l'on conserve la substance IV pendant 2 mois et on l'introduit à l'état solide dans la solution aqueuse de KF, on titre par HCl au cours d'une heure seulement 1,64 équivalents de OH/Zr. Il en ressortirait que la substance IV en vieillissant forme partiellement des liaisons $>Zr = O$ (qui ne réagissent pas avec KF), revenant difficilement à la forme $>Zr(OH)_2$.

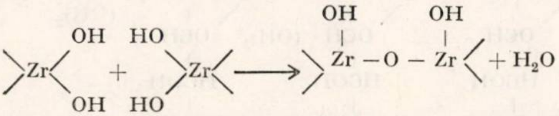
---

[3] L. M. Zaitsev et G. S. Botchkarev, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 795 (1962).

Au cas où la substance IV vieillie est introduite à l'état solide dans la solution de KF acidulée par du HCl à concentration connue, et en titrant par du KOH, il en résulte 1,94 — 2,13 équivalents de OH/Zr, dans un délai de 30 minutes.

Dans les titrages exécutés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en présence de HCl, sur la substance IV fraîchement synthétisée, on a obtenu 3,1 équivalents de OH/Zr. Cela est dû à l'hydrolyse qui a eu lieu à la dissolution de la substance dans l'eau sans KF, en ne tenant compte que de la concentration du HCl additionné. Si l'on déduit l'acidité de la solution résultée par hydrolyse et déterminée à part, également par titrage par du KOH, sans que KF soit présent dans la solution, le résultat du titrage est de 2,3 équivalents de OH/Zr.

Au titrage des OH liés au zirconium en présence de KOH en excès, on doit trouver un nombre plus petit d'équivalents OH, parce que, selon Zaïtsev, il résulterait par condensation la réaction suivante

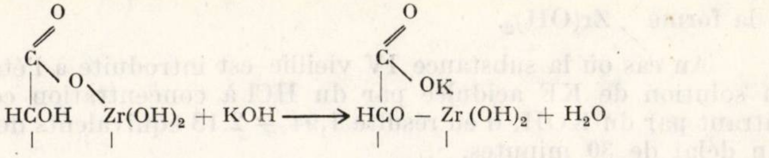


$$>Zr(OH)_2 + (HO)_2Zr< \longrightarrow >Zr(OH)-O-Zr(OH)< + H_2O$$

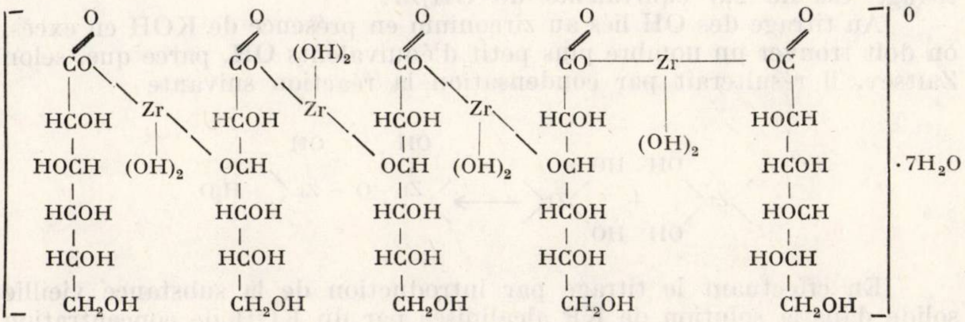
En effectuant le titrage par introduction de la substance vieillie solide dans la solution de KF alcalinisée par du KOH de concentration connue, on devrait trouver 2 équivalents de OH/Zr, ou bien, si la condensation a eu lieu, on devrait y trouver 1 équivalent de OH/Zr. Dans la réalité, on a trouvé 1 — 1,2 équivalents de OH/Zr, ce qui signifie que la condensation a eu lieu, et il en ressort que, intialement, la substance IV contient 2 équivalents de OH/Zr.

En procédant au titrage par du KOH en présence de phénolphtaléine de la substance fraîchement préparée, introduite dans l'eau, elle ne se dissout complètement qu'à pH $\cong$ 7 et l'on obtient comme résultat 3 équivalents de H^+ libérés à la suite de l'hydrolyse (durée du titrage : 30 minutes). Si, par la suite, on additionne un léger excès de base (0,1 ml de KOH n/10) et une solution de KF, en titrant par du HCl les groupements OH libérés par le fluorure, on obtient comme résultat 2,04 équivalents de OH/Zr. En répétant le titrage par du KOH en présence de phénolphtaléine au bout de deux mois, de la substance vieillie, on obtient le même résultat.

Le titrage de 3 équivalents de H^+, aussi bien sur la substance récemment préparée que sur la substance vieillie, au cas de la suspension de la substance dans l'eau, peut s'expliquer de deux manières : ces ions H^+ proviennent des groupements carboxyliques libres, ou bien ils apparaissent à la suite de l'action du KOH sur la substance, qui se dissout à mesure qu'on additionne la base. Ce dernier processus pourrait être représenté schématiquement de la façon suivante :



Il s'ensuit qu'à mesure de l'addition de la base, l'hydrogène du groupement OH de la position α de l'acide gluconique se labilise et il se produit un réarrangement des liaisons comme dans le schéma donné. Dans le cas de la substance IV cela se produira pour 3 des 5 COOH, de sorte que la substance IV pourrait être formulée comme un complexe électroneutral de la façon suivante :



IV

C'est de la même façon que peut s'expliquer le comportement analogue des combinaisons I, II et III, d'autant plus qu'on a pu obtenir, en milieu alcalin, les sels de potassium correspondants V, VII et VIII.

Revue Roumaine de Chimie, **17**, *5*, 695–703 (1971)

NEUE RHODANYLATÄHNLICHE VERBINDUNGEN MIT BENZYLAMIN

CS. VÁRHELYI *, I. GĂNESCU ** und DIDINA OPRESCU **

* Lehrstuhl für Anorganische Chemie, der Babeş-Bolyai-Universität, Cluj,
Str. Arany János, 11.
** Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Craiova,
Str. Al. I. Cuza, 31

Eingegangen am 24. Oktober 1970

Es wurde ein rhodanylatähnliches Komplexanion : $[Cr(NCS)_4 (Benzylamin)_2]^-$ durch eine Substitutionsreaktion aus entwässertem $K_3 [Cr(NCS)_6]$ und Benzylamin, ohne Verwendung von Lösungsmitteln, erhalten. Die Herstellung von 32 Salzen mit den Chlorhydraten einiger aliphatischer, heterocyclischer Ammine, mit Metallsalzen und mit Kobalt(III)- und Chrom(III)-ammin-komplexen bestätigt die Zusammensetzung des obenerwähnten Komplexanions. Die thermische Stabilität und der Mechanismus des Pyrolysenvorganges wurde auf thermogravimetrischem Wege untersucht. Für die Klärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereiche des Spektrums durchgeführt.

Die Hexathiocyanato-chrom(III)-säure : $H_3[Cr(NCS)_6]$ [1] ergibt mit Metallionen – besonders mit Hexamin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-kobalt(III)-komplexionen – eine Reihe von wohlkristallisierenden, in Wasser relativ schwer löslichen Niederschlägen. [2,3] Ripan und Mitarbeiter [4,5] haben ammoniumsalzähnliche Verbindungen mit aliphatischen und heterocyclischen N-Basen vom Typus $(Amin)_3H_3 [Cr(NCS)_6]$ erhalten, ihre thermische Stabilität und den Mechanismus des Pyrolysenvorganges auf thermogravimetrischem Wege untersucht.

Beim stufenweisen Austausch der NCS-Gruppen mit ein- und zweizähnigen, neutralen Komplexbildnern im $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ kann man sowohl Komplexanionen und -kationen, als auch Nichtelektrolyte nach der Werner-Miolatisschen Übergangsreihe erhalten : $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, $[Cr(NCS)_5A]^{2-}$, $[Cr(NCS)_4A_2]^-$, $[Cr(NCS)_3A_3]^\circ$, $[Cr(NCS)_2 A_4]^+$, usw. wobei „A'' ein neutraler Ligand, wie H_2O, NH_3, Py, 1/2 en,

---

[1] J. ROESSLER, *Liebigs. Ann. Chem.*, **141**, 189 (1867).
[2] R. RIPAN, I. GĂNESCU und CS. VÁRHELYI, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 473 (1966).
[3] R. RIPAN, CS. VÁRHELYI und I. GĂNESCU, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 717 (1966).
[4] R. RIPAN, I. GĂNESCU und CS. VÁRHELYI, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1051 (1966).
[5] R. RIPAN, CS. VÁRHELYI und I. GĂNESCU, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1057 (1966).

1/2 pn ist. Pfeiffer und Mitarbeiter[6,7] erhielten *trans*-$[Cr(en)_2(NCS)_2]^+$, $[Cr(en)_3](NCS)_3$ und $[Cr\ (o\text{-Phen})\ (NCS)_4]^-$ bei der Wechselwirkung von $K_3[Cr(NCS)_6]$ mit Äthylendiamin, bzw. mit *ortho*-Phenanthrolin. Bergmann[8] hat die erste reineckesalzanaloge Verbindung mit Anilin, das Ammoniumrhodanylat: $NH_4[Cr(NCS)_4\ (\text{Anilin})_2]$. H_2O isoliert.

Wir haben eine systematische Arbeit über Substitutionsreaktionen mit entwässertem $K_3\ [Cr(NCS)_6]$ und primären aromatichen Aminen mit pK-Werten von 9–16 und mit heterocyclischen Aminen, mit und ohne Lösungsmittel durchgeführt.

Bei Verwendung von verschiedenen aliphatischen Alkoholen, Ketonen, Dioxan und Dimethylformamid als Lösungsmitteln, haben wir keine Substitutionsprodukte erhalten. Wechselwirkung einiger aromatischer Amine ($pK = 9-11$), wie die stellungsisomeren Toluidine, Anisidine, Phenetidine, in flüssigem Zustand mit entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ ergab dagegen neue reineckesalzanaloge Verbindungen: Amin. $H[Cr(NCS)_4\ (\text{Amin})_2]$.

Die viel schwächeren Basen, wie Nitroaniline, Dinitroaniline, Nitrotoluidine, Anthranylsäuren (pK-Werte: 14–16) geben keine Verbindungen vom Typus: Amin. $H[Cr(NCS)_4\ (\text{Amin})_2]$.[9] Mit Pyridin und einigen Alkyl-pyridinderivaten entstehen analoge Verbindungen von dem obenerwähnten Typ.[10] Was die Benzylaminabkömmlinge der Übergangsmetallen betrifft, sind nur einige Kobalt (III)-amminderivate, wie $[Co(en)_2Cl\ \text{Benzylamin}]\ X_2$[11] und $[Co(DH)_2\ (\text{Benzylamin})_2]\ X$[12] bekannt. Koordinationsverbindungen des Chroms mit Benzylamin wurden nicht erhalten.

Wir haben beobachtet, daß das Benzylamin ($pK = 4{,}65$, 25°) mit entwässertem $K_3\ [Cr)NCS)_6]$ schnell reagiert und eine rote, reineckesalzanaloge Verbindung gibt:

$$K_3[Cr(NCS)_6] + 2\ \text{Benzylamin} = K[Cr(NCS)_4\ (\text{Benzylamin})_2] + 2\ KCNS$$

Das $[Cr(NCS)_4\ (\text{Benzylamin})_2]^-$ -ion, kann je nach der Position der zwei Benzylaminmoleküle in der inneren Koordinationssphäre des Komplexes in zwei geometrisch isomeren Modifikationen (*cis* und *trans*) auftreten. Es ließ sich dieses Isomerieproblem auf chemischem Wege, d.h. durch Bildung von diastereomeren Salzpaaren mit optisch aktiven Alkaloiden, nicht klären, wegen Fehlens von molekularer Asymmetrie.

Die Zusammensetzung des $[Cr(NCS)_4(\text{Benzyalamin})_2]^-$ wurde auf präparativem Wege bestimmt. Es wurden 15 Ammoniumsalze aus der verd. alkoholischer Lösung von $NH_4\ [Cr(NCS)_4\ (\text{Benzyalamin})_2]$ durch doppelte Umsetzung mit den Chlorhydraten einiger aliphatischer und heterocyclischer Amine dargestellt. Ferner wurden 17 Salze mit Metallionen und Kobalt (III)-, bzw. Chrom (III)-amin-komplexen von Hexammin-, Monoacido-pentammin-und Diacido-tetrammin-Typ in kristallinem Zustand erhalten und charakterisiert.

---

[6] P. Pfeiffer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 4303 (1901).

[7] P. Pfeiffer und B. Werdelmann, *Z. anorg. Chem.*, **263**, 31 (1950).

[8] M. Bergmann, *J. Biol. Chem.*, **110**, 465 (1935).

[9] Cs. Várhelyi und I. Gănescu, *Monatsh.*, **98**, 472 (1967).

[10] R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, *Z. anorg. Chem.*, **357**, 140 (1968).

[11] H. Meisenheimer und E. Kiderlen, *Liebigs Ann. Chem.*, **438**, 217 (1924).

[12] R. Ripan, Cs. Várhelyi und J. Urmösi, *Z. anorg. Chem.*, **332**, 95 (1964).

Mit Hilfe von thermogravimetrischen Untersuchungen konnten die thermischen Stabilitätsbereiche der Verbindungen : Amin. H. [$Cr(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$] bestimmt und Daten hinsichtlich des Mechanismus des Pyrolysenvorganges erhalten werden. Krausz und Kovács, [13] sowie Boda und Mitarbeiter [14] haben festgestellt, daß bei der Thermolyse des Reineckesalzes (NH_4 [$Cr(NH_3)_2$ $(NCS)_4$] · H_2O) und der Reineckate verschiedener N-Basen die freie Säure H[$Cr(NH_3)_2$ $(NCS)_4$] und $Cr(NCS)_3$ als pyrolytische Abbauzwischenprodukte auftreten. Várhelyi und Gănescu [9] haben gefunden, daß bei der Thermolyse von Amin. H[$Cr(NCS)_4$(Toluidin)$_2$] auch $Cr(NCS)_3$ · Toluidin als labiles Zwischenprodukt entsteht.

Es ist wahrscheinlich, daß auch im Falle der Benzylaminderivate in der ersten Phase der Thermolyse in einem endothermen Prozeß die Basen der äußeren Koordinationssphäre frei werden :

Amin · H [$Cr(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$] = Amin + H [$Cr(NCS)_4$ Benzylamin)$_2$]

Die so entstandene freie Säure H [Cr $(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$] zerfällt dann schnell nach der Gleichung :

H[$Cr(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$] = $Cr(NCS)_3$ + HCNS + 2 Benzylamin

In fester Phase kann auch das Additionsprodukt : $Cr(NCS)_3$ · · Benzylamin, als Abbauzwischenprodukt auftreten.

Wie aus Abb. 1 und 2 hervorgeht, konnte die Bildung der freien Säure : H[$Cr(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$] mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen nicht bestätigt werden. (Die stöchiometrisch berechnete Säuremengen — mit „/" bezeichnet — und der erste Knickpunkt der Thermogramme stehen nicht im Einklang). Der zweite Inflexionspunkt der thermogravimetrischen Kurven um 300—320° entspricht bei flüchtigeren äußeren Aminkomponenten dem Additionsprodukt : $Cr(NCS)_3$ · Benzylamin, dessen thermischer Zerfall über $Cr(NCS)_3$ zu Cr_2O_3 führt. Die Bildung von $Cr(NCS)_3$ bei diesem thermolytischen Vorgang ist weniger gut ausgeprägt als im Falle der Pyrolyse von Reineckaten verschiedener Basen. [14]

$$2\,Cr(NCS)_3 + 13\ 1/2\,O_2 = Cr_2O_3 + 3\,N_2 + 6\,CO_2 + 6\,SO_2$$

Der thermische Stabilitätsbereich dieser Verbindungen ist von der Natur der in der äußeren Koordinationssphäre gebundenen Amine beeinflußt. Die Zersetzungstemperaturen liegen zwischen 160 und 260°.

Das Endprodukt der Thermolyse von Amin · H [Cr $(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$] ist in allen Fällen Cr_2O_3. Der Rückstand der thermischen Zèrsetzung der Kobalt(III)-amin-komplexe ist ein Gemisch von Co_3O_4 + Cr_2O_3, welches bei 900° in stöchiometrischen Verhältnissen entsteht.

Die Verbindungen : Amin · [HCr $(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$] mit farblosen N-Basen sind rotviolette, kristalline Substanzen. Ihre Löslichkeit im Wasser bei Zimmertemperatur ist hauptsächlich von der in der äußeren

---

[13] P. J. Krausz und J. Kovács, *Ann. Univ. Sci. Budapest de R. Eötvös nom. Sect. Chim.*, 4, 37 (1962).

[14] G. Boda, Cs. Várhelyi und A. Mostis, *Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem.*, **10**, (2), 63 (1965).

Koordinationssphäre gebundenen Aminkomponente beeinflußt. Sie beträgt $10^{-3} - 10^{-4}$ Mol/l. Sie lösen sich leichter im Wasser als die analogen Amin. $H[Cr(NCS)_4$ (Pyridin)$_2$]-Derivate.[10]

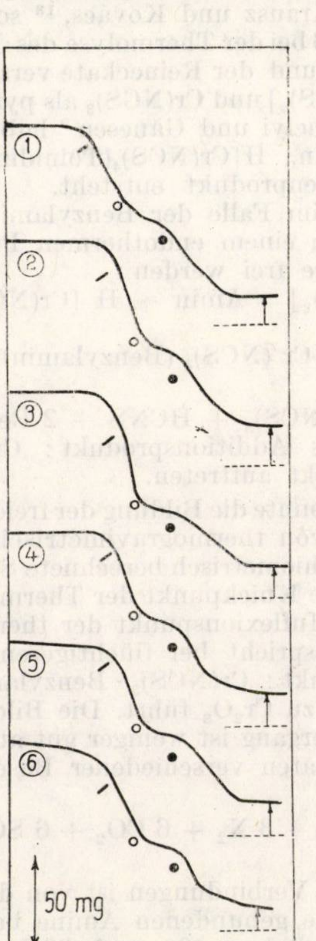


Abb. 1. — Thermogravimetrische Kurven von:

1, Dimethylamin. HR; *2*, Trimethylamin. HR; *3*, Tetraäthylammonium. R; *4*, Äthylamin. HR; *5*, Diäthylamin. HR; *6*, N-Diäthylanilin. HR.

(R = [$Cr(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$], „/" die berechnete Menge H[$Cr(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$], „○" die berechnete Menge $Cr(NCS)_3$. Benzylamin, „•" die berechnete Menge $Cr(NCS)_3$ „$\underline{\uparrow}$" die gefundene Menge von Cr_2O_3).

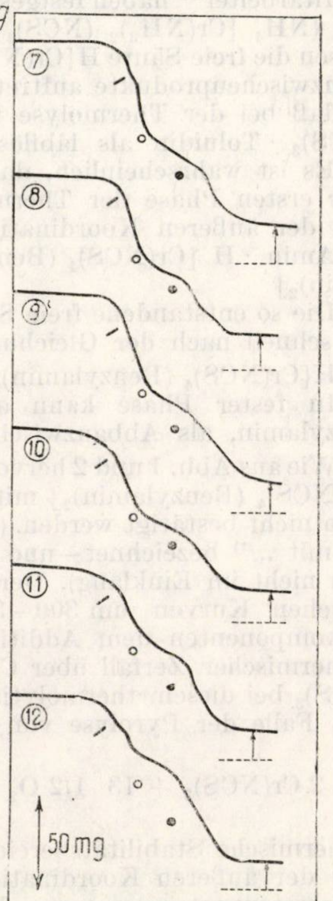


Abb. 2. — Thermogravimetrische Kurven von:

7, Pyridin. HR; *8*, β-Picolin. HR; *9*, γ-Picolin. HR; *10*, 2,6-Lutidin. HR; *11*, 2-Amino-Pyridin. HR; *12*, Oxin. HR.

Die Salze des [$Cr(NCS)_4$ (Benzylamin)$_2$]$^-$-ions mit Silber, Quecksilber, Kobalt(III)- und Chrom(III)-aminen sind sehr schwer löslich im Wasser und unlöslich in apolaren organischen Lösungsmitteln. wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, n-Hexan. In höheren aliphatischen Alkoholen lösen sie sich nur ein wenig. Die besten Lösungsmittel für diese Substanzen sind die Ketone, wie Aceton, Acetylaceton, Methyläthylketon, außerdem Essigester, Dimethylformamid und Pyridin.

In wäßrigen-alkoholischen Lösungen erleidet das $[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2]^-$-ion weitgehende Hydrolyse nach den Gleichungen: $[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2]^- + H_2O = [Cr(NCS)_3(H_2O)(Benzylamin)_2]^0 + NCS^-$; $[Cr(NCS)_3(H_2O)(Benzylamin)_2] + H_2O = [Cr(NCS)_2(H_2O)_2(Benzylamin)_2]^+ + NCS^-$

(Die anfangs negative blutrote Farbreaktion: $FeNCS^{2+}$ für die freien NCS^--ionen verstärkt sich mit der Zeit und die stark positive Fällungsreaktion mit den Chlorhydraten der Alkaloide für $[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2]^-$-ionen bleibt langsam aus).

Für die Klärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereiche des Spektrums durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

$NH_4[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2] \cdot H_2O$. In einem mit Korkstopfen versehenen Erlenmeyerkolben werden 53 g (0,1 Mol) entwässertes $K_3[Cr(NCS)_6]$ und 25 g Benzylamin (0,25 Mol) innig vermischt und etwa 4–5 Std. auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Umschütteln erhitzt, wodurch die anfangs blauviolette Farbe der Masse in Dunkelrot übergeht. Um das Produkt von dem entstehenden KCNS und nicht umgesetzten $K_3[Cr(NCS)_6]$ zu befreien, wird es nach Abkühlen mit Wasser behandelt. Der resultierende Brei wird in 500 ml Äthanol gelöst und zu 1,5–2 l gesättigter Ammoniumchloridlösung getropft. Das Ammoniumsalz kristallisiert nach einigen Minuten in hellroten, kleinen unregelmäßigen Plättchen. Ausbeute: 50–60 % d. Th.

Analyse: *Gef.*: Cr 9,87; S 23,97 %

Aus $NH_4[Cr(NCS)_4(C_6H_5-CH_2-NH_2)_2] \cdot H_2O$ (534,5)

Ber.: Cr 9,73; S 24,01 %

Amin. $H[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2]$. Je 20 mMol Amin werden mit 10 ml konz. Salzsäure behandelt und das entstehende Aminchlorhydrat in 80–100 ml Wasser gelöst. Diese saure Flüssigkeit wird mit 10 mMol $NH_4[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2] \cdot H_2O$ in 15 ml Äthanol behandelt. Nach 15–30 Min. Stehenlassen werden die ausgeschiedenen, kristallinen Massen auf einer Nutsche abgesaugt, mit 30 %igem Äthanol ausgewaschen, und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Derivate des $[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2]^-$-Ions mit verschiedenen Kationen von Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-Typen.

Je 3 mMol Kobalt (III)- und Chrom(III)-aminsalze [15,16] werden in 50–75 ml Wasser gelöst und mit 3 mMol $NH_4[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2] \cdot H_2O$ in 50 ml Äthanol behandelt. Die kristallinischen Niederschläge werden nach 15–30 Min. abfiltriert und mit 30 %igem Äthanol gewaschen.

---

[15] G. Brauer, „Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", 2. Bd, 2. Aufl. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1962, S. 1334.

[16] A. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, **386**, 1 (1912).

Tabelle 1

Neue Reineckesalz-Analoga vom Typ: Amin,H $[Cr(NCS)_4 (Benzylamin)_2]$

Nr.	Verbindung	Mol-Gew.	Ausb. % d. Th.	Charakteristik	Analyse Ber. :	Gef. :
1	Äthylamin. H Benz. R	544,6	60	Hellrosa, kleine Nadeln	Cr 9,55	9,46
2	Diäthylamin. H Benz. R	572,6	60	Rosenfarbige, lange, unregelmäßige Prismen	Cr 9,08 S 22,39	9,32 22,23
3	Tetraäthylammonium. Benz. R	629,8	85	Rosenfarbige, mikrokrist. Masse	Cr 8,26 S 20,36	8,52 20,26
4	Dimethylamin. H Benz. R	544,6	60	Aggregate aus hellrosa, kleinen Prismen.	Cr 9,55	9,50
5	Trimethylamin. H Benz. R	559,6	65	Hellrosa, dünne Nadeln	Cr 9,29 S 22,91	9,43 23,02
6	N-Diäthylanilin. H Benz. R	648,7	80	Aggregate aus kleinen, hellroten, unregelmäßigen Kristallen	Cr 7,95 S 19,77	7,80 19,86
7	Pyridin. H Benz. R	578,6	50	hellrote, unregelmäßige Prismen	Cr 8,99 S 22,16	8,98 22,07
8	α-Picolin. H Benz. R	592,6	55	Glänzende, hellrosa lange Nadeln	Cr 8,77 S 21,64	8,82 21,54
9	β-Picolin. H Benz. R	592,6	60	Glänzende, rosafarbige Nadeln	Cr 8,77	8,85
10	γ-Picolin. H Benz. R	592,6	60	Lange, hellrosa Nadeln	Cr 8,77 S 21,64	8,93 21,62
11	2,6-Lutidin. H Benz. R	606,7	75	Aggregate aus dünnen, hellrosa Platten	Cr 8,57 S 21,13	8,50 21,10
12	sym. Collidin. H Benz. R.	611,7	70	Kleine, hellrosa Nadeln	Cr 8,50 S 20,96	8,48 20,84
13	2-Amino-Pyridin. H Benz. R	593,6	85	Dünne, rosafarbige Nadeln	Cr 8,76	8,60
14	*o*-Oxy-Chinolin. H Benz. R	644,7	90	Gelbrosa Nadeln	Cr 8,06 S 19,88	8,14 19,79

„Benz. R" = $[Cr (NCS)_4 (Benzylamin)_2]$

Tabelle 2

Neue Komplexsalze der H $[Cr(NCS)_4$ Benzylamin$)]_2$ -säure mit Metallen und Metall-amminen

Nr.	Verbindung	Mol. Gew.	Ausb. % d. Th.	Charakteristik	Analyse		
						Ber.	*Gef.*
15	$[Co(NH_3)_6](Benz.R)_3$	1652,7	40	Gelbrosa mikrokrist. Masse	Co+3Cr S	12,98 23,27	13,03 23,22
16	$[Co(en)_3]$ (Benz. R$)_3$	1734,8	40	Gelbrosa, kleine Nädelchen	Co+3Cr S	12,40 22,17	12,26 22,14
17	$[Cr(en)_3]$ (Benz. R$)_3$	1727,8	50	Hellrosa mikrokrist. Masse	Cr S	12,04 22,27	12,07 22,48
18	$[Co(en)_2ClNH_3]$ (Benz. R$)_2$	1228,6	55	Rote, kleine Prismen	Co+2Cr S	13,26 20,87	13,00 20,69
19	trans-$[Co(en)_2Cl_2]$ (Benz. R)	748,5	70	Dünne, hellrosa Nadeln	Co+Cr S	14,83 17,13	14,61 17,03
20	$[Co(DH)_2$(*o*-Toluidin$)_2]$ (Benz. R)	1003,8	90	Braune Prismen	Co+Cr S	11,05 12,77	11,01 12,71
21	$[Co(DH)_2$(*m*-Toluidin$)_2]$ (Benz. R)	1003,8	85	Braune Nadeln	Co+Cr S	11,05 12,77	10,96 12,78
22	$[Co(DH)_2$ (*p*-Toluidin$)_2]$ (Benz. R)	1003,8	80	Hexagonale, braune dünne Platten	Co+Cr S	11,05 12,77	11,10 12,69
23	[Co $(DH)_2$ (Benzylamin$)_2]$ (Benz. R)	1003,8	65	Rotbraune, rhomboedr. Prismen	Co+Cr S	11,05 12,77	10,80 12,28
24	$[Co(DH)_2$ (*o*-Äthyl-Anilin$)_2]$ (Benz. R)	1033i9	80	Braune, mikrokrist. Masse	Co+Cr S	10,73 12,40	10,99 12,75
25	[Co $(DH)_2$ (Pyridin$)_2]$ (Benz. R)	947,7	70	Rotviolette, mikrokrist. Masse	Co+Cr S	11,71 13,53	11,86 13,33
26	[Co $(DH)_2$ (*m*-Chlor-Anilin$)_2]$ (Benz. R)	1046,6	55	Große, braune unregelmäßige Tafeln	Co+Cr S	10,60 12,24	10,59 12,21
27	[Co $(DH)_2$ (*p*-Chlor-Anilin$)_2]$ (Benz. R)	1046,6	60	Unregelmäßige, kleine braune Prismen	Co+Cr S	10,60 12,24	10,38 12,02

Nr.	Verbindung	Mol. Gew.	Ausb. % d. Th.	Charakteristik	Analyse		
					Ber.		Gef.
28	$[Co(DH)_2(\alpha$-Naphtylamin$)_2]$ (Benz. R)	1075,8	50	Rotbraune, Prismen	Co+Cr S	10,32 11,91	10,21 12,04
29	$[Co(DH)_2(\beta$-Naphtylamin$)_2]$ (Benz. R)	1075,8	55	Braune Platten	Co+Cr S	10,32 11,91	10,25 11,87
30	Ag (Benz. R)	606,4	88	Rotviolette, mikrokrist. Masse	Cr Ag S	8,57 17,20 21,14	8,51 17,77 (Als AgCl) 21,05
31	Hg $(Benz. R)_2$	1197,7	93	Braunrote, mikrokrist. Masse	Cr Hg S	8,68 16,76 21,41	8,66 16,62 (Als HgS) 21,33

$[Co(DH)_2(Amin)_2]\ [Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2]$. Allgemeine Darstellungsmethode: 6 mMol Dimethylglyoxim und 9 mMol Amin (aromatische und heterocyclische Amine) werden in 70 ml Äthanol unter Rühren auf dem Wasserbad; 3 mMol $Co(CH_3-COO)_2 \cdot 4\,H_2O$ in 10 ml Wasser gelöst und die Mischung beider Lösungen mit einem starken Luftstrom 2—3 Std. oxydiert.[17] Die braunen Flüssigkeiten werden dann filtriert und mit 3 mMol $NH_4\,[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2] \cdot H_2O$ in 50 ml Äthanol behandelt. Die ausgeschiedenen kristallinen Substanzen werden wie oben verarbeitet.

Silber- und Quecksilberderivate werden mit überschüssiger 1%iger $AgNO_3$ -, bzw. $Hg(NO_3)_2$-Lösung erhalten.

Die Formeln, Molekulargewichte, die Ausbeuten der Synthesen, die Charakterisierung und die chemischen Analysendaten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Der Chromgehalt der Proben wurde auf jodometrischem Wege, der Thiocyangehalt gravimetrisch als $BaSO_4$ und die Gesammtmenge des Kobalts und Chroms als $Co_3O_4 + Cr_2O_3$ gravimetrisch bestimmt.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden mit einer üblichen Thermowaage, mit einer Aufheizungsgeschwindigkeit von 10°/Min durchgeführt. Es wurden annähernd 100 mg Substanz zur Pyrolyse verwendet.

Spektrophotometrische Untersuchungen. Die Lichtabsorption von $NH_4\,[Cr(NCS)_4(Benzylamin)].H_2O$ wurde in Äthanol gemessen. Die dargestellte Kurve folgt in allen Teilen dem Beerschen Gesetz. Das Absorptionsspektrum zeigt 3 gut ausgeprägte Maxima:

$$\lambda_1\ \text{nm}: 530,\ \log \varepsilon_1: 2{,}02,\ \lambda_2\ \text{nm}: 410,\ \log \varepsilon_2 = 1{,}76,$$

$$\lambda_3\ \text{nm}: 305,\ \log \varepsilon_3: 3{,}20,\ \lambda_4\ \text{nm}^*: 240,\ \log \varepsilon_4 = 3{,}50$$

(* Inflexionspunkt)

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, verursacht der Austausch von zwei NCS-Gruppen im $[Cr(NCS_6)]^{3-}$ mit Benzylamin eine Verschiebung der Absorptionsbande im sichtbaren Bereich nach kürzeren Wellenlängen.

---

[17] Cs. Várhelyi und S. Kövendi, *J. prakt. Chem.*, /4/,**34**,209 (1966).

Abb. 3. — Absorptionsspektrum von
—— $NH_4[Cr(NCS)_4(Benzylamin)_2]. H_2O$
------ $K_3[Cr(NCS)_6]$.

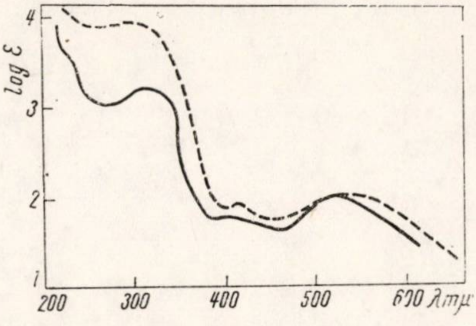
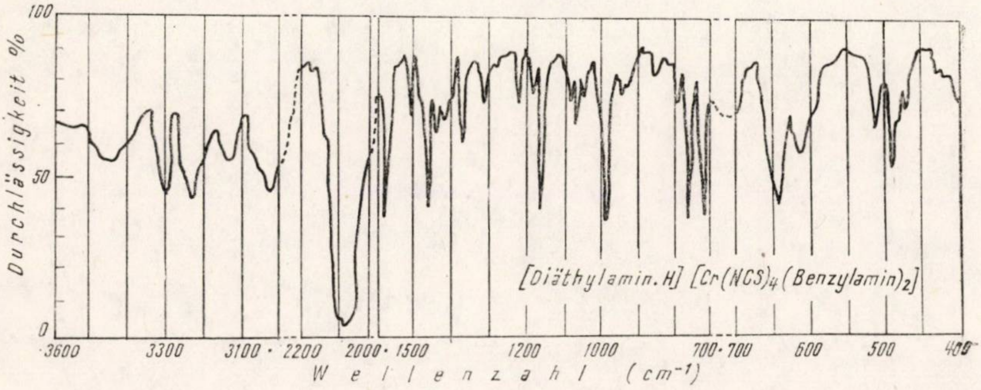


Abb.4.--Ultrarotspektrum von Diäthylamin. $H[Cr(NCS)_4$ $(Benzylamin)_2]$.



Das Ultrarotspektrum von Diäthylamin. H $[Cr(NCS)_4$ $(Benzylamin)_2]$ wurde als KBr-Preßling mit einem UR-10 Spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) gemessen.

Von Chamberlain und Bailar[18] sowie von Fujita und Mitarbeitern[19] wurde festgestellt, daß die $\nu_{C=N}$-Valenzschwingungsfrequenzen der NCS-Gruppe bei den Rhodanato-kobalt(III)-komplexen um 2110—2140 cm^{-1}, und die entsprechenden ν_{C-N}-Valenzschwingungsfrequenzen bei 760—810 cm^{-1} auftreten. Bei einigen klassischen Rhodanatochrom (III)-komplexen, wie z.B. $[Cr(en)_2(NCS)_2]$ NO_3 sind diese Frequenzen bei niederen Werten, d.h. um 2060—2080 cm^{-1}, bzw. um 730—750 cm^{-1} erkennbar. Diese Verschiebung nach niederen Werten bezeichnet die Steigerung des kovalenten Charakters der Me-NCS Bindung von Co(III) nach Cr(III). Bei Diäthylamin · $H[Cr(NCS)_4$-$(Benzylamin)_2]$ erscheinen die $\nu_{C=N}$- Valenzschwingungsfrequenzen um 2085 cm^{-1} und die ν_{C-S}-Frequenzen bei 708 und 760 cm^{-1}

Diese Erscheinung ist ein direkter Beweis für den kovalenten Charakter der Cr-NCS-Bindung. In diesem Spektrogramm liegen die ν_{N-H}-Valenzschwingungsfrequenzen des Benzylamins bei 3220 und 3130 cm^{-1}. Die Verschiebung gegenüber dem freien, nichtkoordinierten Amin beträgt etwa 150—200 cm^{-1}. Die Cr (—N) (Amin)-Bindung hat also kovalenten Charakter.

---

[18] M. Chamberlain und J. C. Bailar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6412 (1959).
[19] F. Fujita, K. Nakamoto und M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**,3295 (1956).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 705 – 708 (1971)

CONSIDERATIONS CONCERNING THE EQUILIBRIUM OF THE $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$ SYSTEM. II

THE DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS FOR THE CRYSTALLIZATION PROCESS OF POTASSIUM BICARBONATE

L. FILIPESCU and E. PINCOVSCHI

Polytechnic Institute Bucharest, Chair of Inorganic Technology, Calea Griviței 132, Bucharest

Received, May 14, 1970

The possibility of obtaining high yields for the crystallization process of potassium bicarbonate is proved using the equilibrium diagram of the $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-HCO_3^--Cl^--H_2O$ system. By choosing a suitable $(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3/KCl$ ratio, high values for coefficients of utilization in respect of potassium and triethylamine are obtained.

In a previous paper[1] the equilibrium in the quaternary $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$ system was studied, in view of establishing the optimum conditions for the crystallization process of potassium bicarbonate. By optimum conditions one understands those for which high values for coefficients of utilization are obtained (the coprecipitation of the potassium bicarbonate with the existing salts in equilibrium with being avoided).

The coefficients of utilization η_K for potassium, and η_{TEA} for triethylamine depend, in isothermal conditions, on the $(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3/KCl$ ratio. This results from the equilibrium diagram of the system (fig. 1).

The points a, b ——————————— g, h on the diagonal BD represent the $(C_2H_5)_3NH \cdot HCO_3/KCl$ ratios. For example, in b this ratio is 0.5, in f is 1.5, etc..

The crystallization process of potassium bicarbonate takes place along bb_1, cc_1, dd_1, etc., till the curves marking its crystallization field.

The potassium coefficients of utilization are equal to the ratio between the segments bb_1, cc_1, dd_1, etc. (i.e. their projection on the square side) and the segments representing the initial content in potassium chloride (i.e. their projection on the square side). Thus, for the crystallization process of potassium bicarbonate along cc_1, the potassium coefficient of utilization is :

---

[1] L. Filipescu and E. Pincovschi, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 535 (1971).

$$\eta_K = \frac{Bc_2}{Cc_3} \times 100 = \frac{0.31}{0.59} \times 100 = 52.5\%$$

The triethylamine coefficients of utilization are equal to the ratios of the segments bb_1, cc_1, dd_1, etc. to the segments representing the initial content in triethylammonium bicarbonate (i.e. their projection on the square side). Thus, for the crystallization process of potassium bicarbonate along cc_1, the triethylamine coefficient of utilization is :

$$\eta_{TEA} = \frac{Dc_4}{Cc_5} \times 100 = \frac{0.31}{0.41} \times 100 = 75.6\ \%$$

The field of the effective crystallization of the potassium bicarbonate is delimited by aA, hA and the equilibrium curves. In a and h the potassium and triethylamine coefficients of utilization are equal to zero.

Table 1 presents the potassium and triethylamine coefficients of utilization for different values of the $(C_2H_5)_3\ NH \cdot HCO_3/KCl$ ratio. It appears that the maximum values for the coefficients of utilization are obtained for ratios around 1.2 for potassium and 1.08 for triethylamine

Table 1

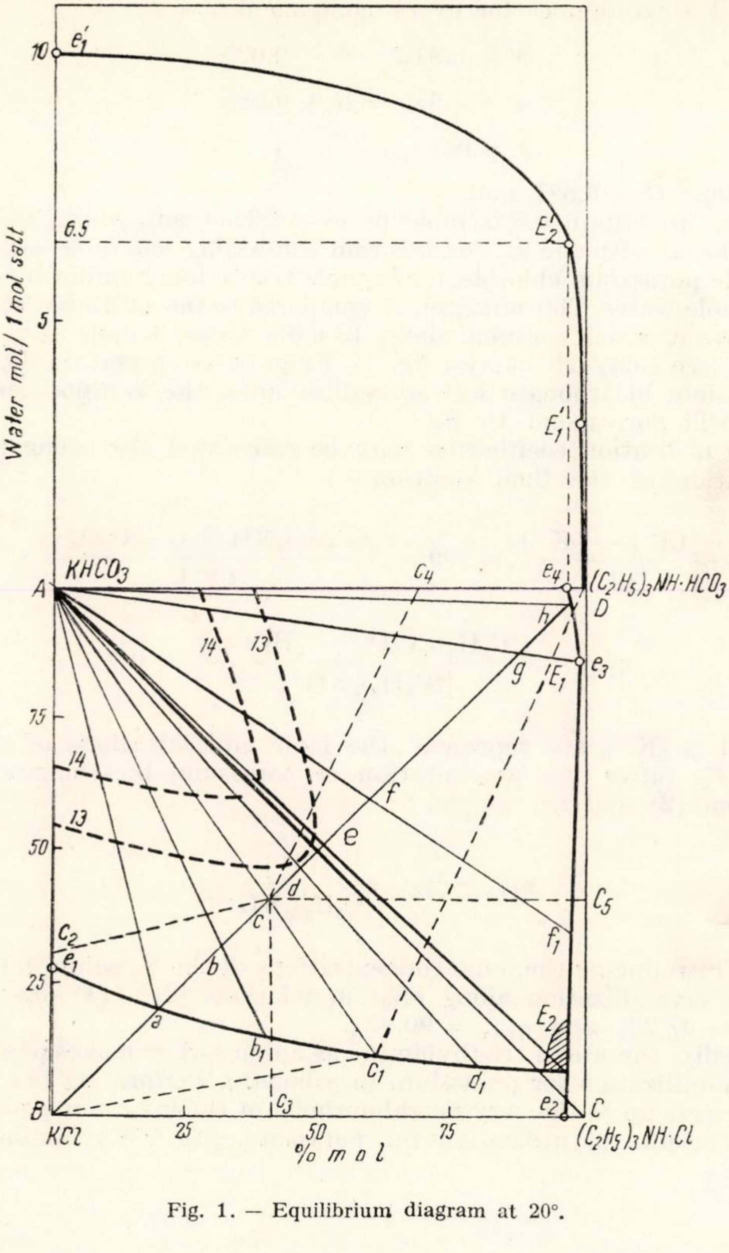
Coefficients of utilization for potassium and triethylamine (according to fig, 1)

$\frac{(C_2H_5)_3NH.HCO_3}{KCl}$	0.3	0.5	0.7	0.8	0.9	1.0	1.08 (E_2)	1.2	1.3	1.4	1.5	6.7 (E_1)	24/1
η_K %	0.0	25.3	52.5	63.1	74.1	85.9	97.1	97.6	97.4	97.1	97.0	92.3	0.0
η_{TEA} %	0.0	51.5	75.6	80.6	82.3	85.9	90.0	81.3	74.9	69.4	64.8	13.8	0.0

Therefore, ratios between 1.08 and 1.2 are advisable. To avoid the coprecipitation of the potassium chloride and triethylammoniumochloride, the crystallization process has to be performed till the hatching zone (fig. 1) that represents, the maximum crystallization yields field.

Let us consider the crystallization process along eE_2. The amount of the precipitated potassium bicarbonate G (related to one mole of salt existing in the solution with the E_2 composition) results from a mass-balance for the isothermal crystallization :

$$x\ KCl + y\,(C_2H_5)_3\,NH \cdot HCO_3 + z\,H_2O = G + 1 + z\,H_2O \qquad (1)$$



Water mol/ 1 mol salt
10
6.5
5
75
50
25
e'1
E'2
E'1
KHCO3
A
B
KCl
C
D
(C2H5)3NH·HCO3
(C2H5)3NH·Cl
c4
e4
h
g
E1
e3
14
13
f
e
d
c
C5
f1
c2
e1
b
a
b1
c1
d1
E2
e2
c3
25
50
75
% mol

Fig. 1. — Equilibrium diagram at 20°.

According to figure 1 (see also table 5 [1]) the composition of the solution in E_2 is as follows: K^+ — 0.025; $(C_2H_5)_3NH^+$ — 0.975; Cl^- — 0.912; HCO_3^- — 0.088 % mole and H_2O — 6.5 mole/1 mole salt. Writing the partial mass-balance for every component :

$$x = 0.912 = G + 0.025$$

$$y = 0.975 = G + 0.088$$

$$z = 6.5$$

one obtains : $G = 0.887$ mol.

Thus, to obtain 0.887 mole of crystallized potassium bicarbonate and a solution with the E_2 composition containing one mole salt we mix 0.912 mole potassium chloride, 0.975 mole triethylammonium bicarbonate and 6.5 mole water. This mixture, as compared to the saturated solution of composition *e*, which contains about 13 mole water/ 1 mole salt, is supersaturated (see isohydric curves, fig. 1). From this supersaturated solution the potassium bicarbonate will crystallize until the composition of the solution will correspond to E_2.

The utilization coefficients may be calculated also using the ionic concentration of the final solution :

$$\eta_K = \frac{[Cl^-] - [K^+]}{[Cl^-]} \times 100 = \frac{[(C_2H_5)_3NH^+] - [HCO_3^-]}{[Cl^-]} \times 100 \quad (2)$$

$$\eta_{TEA} = \frac{[(C_2H_5)_3NH^+] - [HCO_3^-]}{[(C_2H_5)_3NH^+]} \times 100 \quad (3)$$

where $[Cl^-]$, $[K^+]$, etc. represent the ionic concentrations of the final solution E_2 (after the precipitation of potassium bicarbonate).

From (2) and (3) we get :

$$\eta_{TEA} = \eta_K \frac{[Cl^-]}{[(C_2H_5)_3NH^+]} \quad (4)$$

By introducing the ionic concentrations of the E_2 solution (resulting from the crystallization along eE_2) in relations (2) — (4) one obtains : $\eta_K = 97.2\%$ and $\eta_{TEA} = 90.9\%$.

Finally, the use of triethylamine as anion carrier makes possible high yields crystallization for potassium bicarbonate. Performing the crystallization process up to the very neighbourhood of the invariant point E_2, the high coefficients of utilization for potassium and triethylamine may be obtained.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 5, 709–720 (1971)

POLYMÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE DES MONOMÈRES VINYLIQUES. II[1]
INITIATION ANIONIQUE DU MÉTHACRYLONITRILE À L'AIDE DES PERSULFATES ALCALINS

C. UNGUREANU et CR. SIMIONESCU

Institut de Chimie macromoléculaire « P. Poni », Jassy, 41 A, Aleea Gr. Ghica Vodă

Reçu le 4 décembre 1970

On étudie l'électropolymérisation du méthacrylonitrile en diméthylsulfoxyde en présence du persulfate de potassium et on discute les réactions cinétiques en partant du rapport k_p/k_t. Les résultats expérimentaux attestent la participation de l'électrolyte et des produits secondaires de l'électrolyse au processus d'initiation et de croissance de la chaîne macromoléculaire. L'énergie d'activation déterminée est —3,19 kcal/mole. Pour des concentrations d'électrolyte plus grandes que $3 \cdot 10^{-3}$ mole 1^{-1}, la vitesse de polymérisation est donnée par la relation:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t}[M][I]^{0,56}.$$

INTRODUCTION

Les sels inorganiques de l'acide persulfurique, connus comme des initiateurs du type radicalaire dans les processus classiques de polymérisation, ont été peu étudiés dans le cas des réactions d'électropolymérisation.[1-5] Dans la plupart des travaux, la polymérisation électrochimique s'est effectuée en milieu aqueux et on a établi que dans ces conditions l'initiation et la croissance de la chaîne macromoléculaire a lieu par un mécanisme radicalaire.[2-5]

Dans une note antérieure[1], nous avons présenté quelques résultats concernant le comportement des persulfates alcalins dans le processus d'électropolymérisation de l'acrylonitrile en diméthylsulfoxyde. A cette occasion on a prouvé que dans les conditions d'un processus électrolytique

[1] Ire partie: C. Ungureanu, D. A. Ungureanu et Cr. Simionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 913 (1968).

[2] I. M. Kolthof et L. I. Ferstanding, *J. Polymer Sci.*, **6**, 563 (1957).

[3] E. M. Skobet et G. S. Nestiuk, *Ukrain Khim. Zhur.*, **28**, 72 (1962).

[4] E. M. Skobet et G. S. Nestiuk, *Ukrain Khim. Zhur.*, **29**, 302 (1963).

[5] G. S. Shapoval et V. I. Shapoval, *Polymerov Akad. Nauk Ukr. S.S.R., Inst. Khim. Vysokomolk. Soed. Sb. Statei*, **1964**, 121 ; *Chem. Abstr.*, **62**, 10519g, (1965).

en solvants aprotiques polaires, le mécanisme d'initiation est différent du système où l'on utilise l'eau comme milieu de réaction.

Dans la présente note on traite de la polymérisation du méthacrylonitrile dans un système formé de diméthylsulfoxyde-persulfate de potassium et on présente de nouvelles données sur le processus d'électropolymérisation.

MATÉRIAUX ET TECHNIQUES DE TRAVAIL

Le méthacrylonitrile (Schuchard-München) a été bidistillé à pression normale ; constantes physiques : $n_D^{20} = 0{,}799$; p.é. = 90,3°. Le diméthylsulfoxyde a été séché sur de l'oxyde de baryum et bidistillé sous vide. Les constantes physiques établies sont : $d_4^{20} = 1{,}100$; $n_D^{20} = 1{,}478$. Le persulfate de potassium *p.a.*, hydroquinone,1,1-diphényl-2-picryl-hydrazyl et alcool méthylique ont été employés sans purification préalable.

La polymérisation a été conduite en deux types de cellules, dont l'une en forme d'U, de 150 cm³, ayant les compartiments séparés par une plaque en verre fritté, G_4. Les mesurages cinétiques courants ont été faits dans une cellule simple non compartimentée, de 150 cm³. Pour les deux types de cellules on a utilisé des paires d'électrodes en platine ayant, chacune, la surface de 1,2 cm². La cellule de réaction a été thermostatée dans un bain d'eau. Dans le vase d'électrolyse on a introduit un volume déterminé de solution formée de solvant, monomère et électrolyte en concentrations convenables et on les a dégazés. Aux durées d'électrolyse déterminées on a enlevé de la cellule 5—10 ml de solution, on l'a précipitée avec du mélange d'alcool méthylique-acide chlorhydrique et le polymère a été filtré, lavé et séché. Pendant l'électrolyse, l'intensité du courant électrique a été maintenue constante et la solution a été continuellement agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

CINÉTIQUE DU PROCESSUS DE POLYMÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE

La présence de l'électrolyte dans les solvants organiques du type aprotique polaire est nécessaire pour la réalisation du processus de polymérisation par voie électrochimique. Aujourd'hui il s'est avéré qu'à la dissolution des sels inorganiques en solvants aprotiques polaires se produit le phénomène de solvation.[6,7] Le pôle négatif du dipôle des molécules de diméthylsulfoxyde (DMSO) étant libre, il forme des liaisons spécifiques du type cation-solvant. Les recherches conductométriques effectuées[8-14] attestent la dissociation des sels inorganiques solvatés, favorisée par la dilution, les produits de dissociation se trouvant en solution comme des unités indépendantes. On a établi de même que les anions sont peu solvatés pour les causes suivantes : les molécules des solvants ne favorisent pas

---

[6] A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **1962**, 163.

[7] A. J. Parker, «Advances in Organic Chemistry», vol. 5, Ed. Interscience Publishers, New York, 1965, p. 1—46.

[8] J. S. Dunnett et R. P. H. Gasser, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 922 (1965).

[9] M. D. Archer et R. P. H. Gasser, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 3451 (1966).

[10] J. E. Prue et P.P. J. Sherrington, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1795 (1961).

[11] G. Kaufmann, M. J. F. Leroy et B. Pasche, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 3788.

[12] G. Kaufmann, M. J. F. Leroy et H. Risse, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 2928.

[13] P. G. Sears, G. R. Lester et L. R. Dawson, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1433 (1956).

[14] J. A. Bolzan, M. Giordano et A. J. Arvia, *Anales Asoc. quim. argentina*, **54**,171 (1966).

la création de liaisons d'hydrogène [6]; le caractère positif des atomes de soufre et d'azote est beaucoup atténué par la présence des groupes méthyle. [10]

Les réactions électrochimiques étant influencées par l'ensemble complexe des phénomènes physiques et chimiques, qui accompagnent les processus d'électrode, il est nécessaire que la polymérisation par électroinitiation aussi soit analysée de ce point de vue.

Les potentiels de réduction des ions ou des molécules de la solution sont influencés par le milieu de réaction. Dans les conditions du système étudié par nous, on a déterminé pour l'ion de potassium un potentiel de $-1,69$ V et pour le méthacrylonitrile 2,11 V. Des déterminations des mêmes espèces sont également indiquées en littérature. Yamazaki [15] établit pour le monomère en diméthyloxyéthane $-3,13$ V et Baizer [16] $-1,81$ à $-1,91$ V en système aqueux. Pour l'ion de potassium, en DMF, Funt et ses collab. [17] déterminent un potentiel de réduction de $-1,58$ V.

Les recherches se rapportant à l'électropolymérisation anionique de l'acrylonitrile, [17] méthylméthacrylate, [17] styrène, [18] α-méthystyrène, [19] 4-vinylpyridine, [20] présentent le mécanisme d'initiation comme ayant lieu exclusivement par transfert direct d'électrons depuis la cathode à double liaison :

$$C = C + e \rightarrow \overset{\circ}{C} - \overline{C} \qquad (1)$$

Il existe pourtant des indications que le cation participe lui aussi au processus d'initiation. [1,21,22]

Il est bien connu aussi qu'à l'électrolyse d'une solution qui contient plusieurs espèces d'ions, à l'électrode, l'espèce au potentiel le plus positif se sépare en premier lieu. [23] Dans ces conditions une polymérisation par transfert direct d'électrons est possible si l'électrolyse s'effectue dans les conditions suivantes : si l'on respecte rigoureusement la tension correspondant au potentiel de réduction de l'espèce ; si le potentiel de réduction de l'èlectrolyte support est plus négatif que celui du monomère.

Dans la première note [1] nous avons montré qu'en l'absence du monomère, par électrolyse du système DMSO-électrolyte, à la cathode, se produisent des réactions de réduction de l'électrolyte. Le produit solide sur l'électrode peut commencer la polymérisation de l'acrylonitrile, sans faire passer un courant électrique à travers la solution.

---

[15] N. Yamazaki, I. Tanaka et. S. Nakahama, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A2**, 1121 (1968).

[16] M. M. Baizer (St. Louis, Monsanto Company), Amer. Pat., 3 193 476, 6 juillet 1965; *Chem. Abstr.*, **63**, 13092b (1965).

[17] B. L. Funt et F. D. Williams, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 865 (1964).

[18] B. L. Funt, S. N. Bhadani et D. Richardson, *Canad. J. Chem.*, **44**, 711 (1966).

[19] B. L. Funt, S. N. Bhadani et D. Richardson, *J. Polymer Sci.*, **A1** 2871 (1966).

[20] D. Laurin et G. Paravano, *J. Polymer Sci.*, **C22**, 103 (1968).

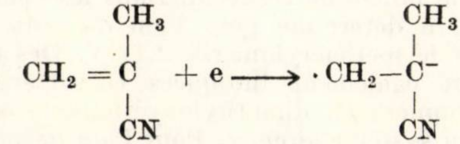
[21] N. Yamazaki, S. Nakahamaeet S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 57 (1965).

[22] J. D. Anderson, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3185 (1968).

[23] T. Erdey Gruz et G. Schay, «Chimie fizică teoretică» IIe vol., Ed. tehnică, Bucarest, 1965, p. 825–830.

On a obtenu des résultats dans le cas de l'électropolymérisation du méthacrylonitrile aussi, ce qui confirme l'électroréduction de l'ion alcalin à la cathode.

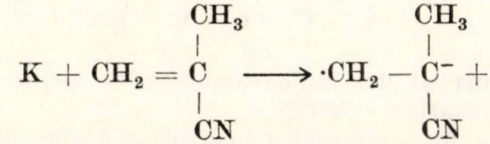
En tenant compte des différences relativement petites entre les deux espèces, dans le processus d'électrolyse, il y aura aussi bien la réduction de l'ion alcalin, que la réduction du méthacrylonitrile, d'après les réactions :



$$\text{a)}\quad \mathrm{CH_2=\underset{CN}{\overset{CH_3}{C}} + e \longrightarrow \cdot CH_2-\underset{CN}{\overset{CH_3}{C^-}}} \qquad (2)$$

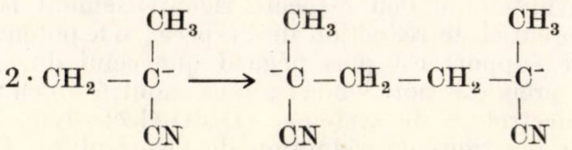
$$\text{b)}\quad \mathrm{K^+ + e \longrightarrow K} \qquad (3)$$

Le métal formé à la cathode réduira également le monomère à un ion radical comme il suit :



$$\text{c)}\quad \mathrm{K + CH_2=\underset{CN}{\overset{CH_3}{C}} \longrightarrow \cdot CH_2-\underset{CN}{\overset{CH_3}{C^-}} + K^+} \qquad (4)$$

Indifféremment au mode d'initiation, l'ion-radical dimérise au dianion.[24]



$$\mathrm{2\cdot CH_2-\underset{CN}{\overset{CH_3}{C^-}} \longrightarrow {}^-\underset{CN}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_2-\underset{CN}{\overset{CH_3}{C^-}}} \qquad (5)$$

Vu que la polymérisation par électroinitiation implique des processus d'électrode compliqués, pour la simplification du schéma cinétique nous ne prendrons pas en considération toutes les réactions qui ont lieu aux électrodes. De même les manières possibles d'initiation n'affectent pas nos considérations cinétiques, parce que le transfert direct ou indirect d'un électron au monomère est suivi de dimérisation ; aussi le transfert successif de deux électrons à la même molécule de monomère[25] mène-t-il toujours au dernier moment à un anion.

On a proposé quelques schémas cinétiques,[15,17] mais celui qui est le plus rapproché de nos points de vue est le schéma de Yamazaki.[17]

---

[24] M. Bargain, *Compt. rend.*, **1962**, 1948.

[25] M. M. Baizer, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 973.

A la base des processus de polymérisation électrochimique on trouve les étapes principales suivantes :

— Electroinitiation,

$$M + I \longrightarrow M^{\bar{\cdot}} \xrightarrow{\text{dimérisation}} {}^{-}M-M^{-} \qquad (6)$$

— Propagation,

$$-M^{-} + M \xrightarrow{k_p} -M^{-} \qquad (7)$$

— Transfert au monomère

$$-M^{-} + M \xrightarrow{k_{tr \cdot M}} P + M^{-} \qquad (8)$$

— Désactivation déterminée par l'électrolyte, les produits secondaires de l'électrolyse et par le solvant,

$$-M^{-} \xrightarrow{k_1} P \qquad (9)$$

— Désactivation spontanée de la chaîne, [26]

$$-M^{-} \xrightarrow{k_2} P' \qquad (10)$$

où M est le monomère, I la charge électrique, $M^{\bar{\cdot}}$ l'ion-radical, $-M^{-}$ l'anion en croissance, P le polymère.

Pour un processus du type anionique, la vitesse de polymérisation, donnée par Zilkha, [27] est de la forme :

$$-\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = k_p\,[M]\,[M^{-}] \qquad (11)$$

Conformément aux équations (6, 7, 9, 10), la vitesse apparente pour la formation de la chaîne ionique croissante est donnée par :

$$\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = [I] - k_t\,[M^{-}] \qquad (12)$$

où k_t représente la constante totale de transfert ; dans le cas de notre système ce sera :

$$k_t = k_1 + k_2 \qquad (13)$$

---

[26] M. Szwarc, *Adv. Polymer Sci.*, **2**, 275 (1960).

[27] A. Zilka, B. A. Feit et M. Frankel, *J. Polymer Sci.*, **49**, 231 (1961).

($[I]$ s'exprime en Faraday/l · s.) En intégrant l'équation (12) on obtient :

$$[M^-] = \frac{[I]}{k_t}(1 - e^{-k_t \cdot t}) \tag{14}$$

Dans les conditions expérimentales $k_t \cdot t \gg 1$: on néglige le second terme de l'équation (14)

$$[M^-] = \frac{[I]}{k_t} \tag{15}$$

En remplaçant la valeur $[M]$ de l'équation (15) dans (11) on obtient pour la vitesse de polymérisation,

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t}[M][I] \tag{16}$$

et après l'intégration l'équation (16) devient

$$\frac{M}{M_0} = \exp\left\{-[I]t\frac{k_p}{k_t}\right\} \tag{17}$$

ou en exprimant par logarithmes

$$\log\frac{M_0}{M} = \frac{k_p}{k_t}[I]\log e \cdot t \tag{18}$$

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Pour définir l'électrode où ont lieu les processus de polymérisation, on a effectué une série de déterminations à l'aide de la cellule compartimentée. Les résultats expérimentaux attestent la formation du polymère exclusif dans l'espace cathodique. L'existence des réactions dans ce compartiment est également mise en évidence par les modifications de couleur de la solution simultanément au passage du courant électrique.

Les recherches effectuées en présence de quelques réactants connus comme des inhibiteurs de type radicalaire (DPPH, hydroquinone) et ionique (alcool méthylique, acides inorganiques) sont présentées sur le tableau 1. L'alcool méthylique inhibe complètement le processus de polymérisation du méthacrylonitrile, pendant que le DPPH et l'hydroquinone sont inactifs. Ces résultats permettent l'affirmation que la réaction de polymérisation a lieu par un mécanisme anionique.

Le processus de polymérisation est influencé par la concentration de l'électrolyte (fig. 1). Dans les limites des valeurs étudiées on constate une diminution de la vitesse de réaction avec l'accroissement de la quantité de persulfate et la durée de l'électrolyse.

Tableau 1

Effet de certains inhibiteurs sur l'électropolymérisation du méthacrylonitrile

Durée de l'électrolyse mn	Conversion %			
	sans inhibiteur	CH_3OH	hydroquinone	DPPH
10	1,29	—	1,20	1,17
20	2,15	—	2,37	2,50
30	2,94	—	3,63	3,31
60	5,56	—	6,75	6,20
90	—	traces	—	—

En exprimant le rapport des constantes k_p/k_t on constate une modification sensible du rapport des constantes avec la concentration du persulfate (fig. 2)

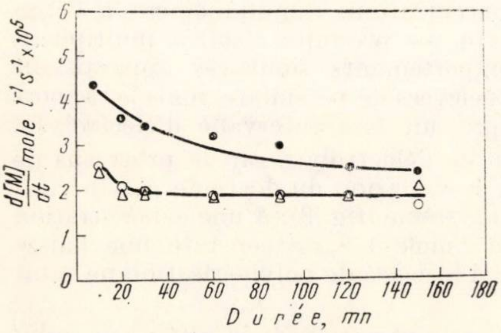


Fig. 1. — Variation de la vitesse de polymérisation par rapport à la concentration du persulfate de potassium et à la durée d'électrolyse.
$[K_2S_2O_8]$
1, ● 2, $3 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1} 2, ○ 6,9·10^{-3} mole l^{-1} 3, △ 16,1·10^{-3} mole l^{-1}

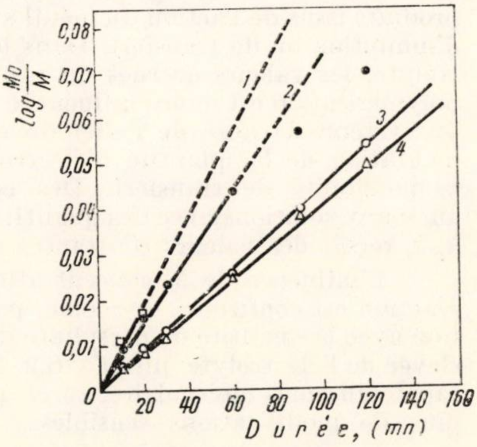


Fig. 2. — Variation du log M_0/M par rapport à la durée d'électrolyse et à la concentration d'électrolyte.
$[K_2S_2O_8]$ mole. l^{-1}
1, 1,15·10^{-3} 2, 2,3·10^{-3} 3, 6,9·10^{-3} 4, 16,1·10^{-3}

A de petites quantités d'électrolyte (jusqu'à approximativement $3 \cdot 10^{-3}$ mole·l^{-1}), k_p/k_t est plus élevé et varie pendant toute la période d'électrolyse, tandis que pour le domaine $3 \cdot 10^{-3} - 16 \cdot 10^{-3}$ mole·l^{-1} le rapport k_p/k_t reçoit des valeurs plus petites et constantes, exception faite pour la période initiale de passage du courant (tabl. 2).

L'analyse des résultats expérimentaux prouve la participation de l'électrolyte à la réaction de polymérisation. La variation du rapport k_p/k_t avec la concentration du persulfate et la durée d'électrolyse mettent en évidence le fait qu'à la cathode il y a des processus électrochimiques de réduction de l'ion alcalin au métal qui peut mener soit aux réactions avec le solvant, [28] soit à l'initiation d'un ion-radical avec le monomère. Les produits issus de l'action du métal sur le solvant conduisent à des réactions d'inhibition ou de transfert. Dans le cas des petites concentrations d'électrolyte, les valeurs accrues du rapport k_p/k_t attestent que la vitesse de polymérisation est moins influencée par les produits de réaction secondaires du système à cause de l'effet de concentration. Simultanément à l'augmentation de la quantité d'électrolyte, les produits résultés multiplient la possibilité de transfert. Des comportements similaires apparaissent aussi aux solutions avec des quantités élevées de persulfate, mais le rapport k_p/k_t reçoit des valeurs constantes après un bref intervalle d'électrolyse.

Tableau 2

Variation du rapport k_p/k_t avec la concentration de l'électrolyte

$K_2S_2O_8$ mole.l^{-1}	k_p/k_t				
	600 s.	1200 s.	1800 s.	3600 s.	7200 s.
$1,15.10^{-3}$	16,3	11,2	—	—	—
$2,30.10^{-3}$	14,0	11,9	11,4	10,9	8,6
$3,68.10^{-3}$	9,9	6,0	5,0	6,0	—
$6.90.10^{-3}$	8,2	6,9	6,3	6,3	6,6
$16,10.10^{-3}$	7,7	6,4	5,6	6,2	6,3

L'influence de la concentration de l'électrolyte sur le processus de réaction est confirmée, de même, par la variation du degré de polymérisation avec la quantité de persulfate du système (fig. 3). A une concentration élevée de l'électrolyte jusqu'à $6{,}9 \cdot 10^{-3}$ mole$\cdot$l^{-1}, on constate une baisse rapide du poids moléculaire, après quoi le degré de polymérisation ne subit plus de modifications sensibles.

Les aspects cinétiques concernant la variation de la vitesse de polymérisation par rapport à la concentration du monomère et [I] sont également confirmés par les résultats expérimentaux. Des données de la figure 4, on constate que la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la concentration initiale du méthacrylonitrile prouvant une cinétique de réaction de premier ordre.

L'effet de l'intensité du courant électrique sur le processus a été étudié dans les limites 5—80 mA, correspondant à une quantité d'électricité de $2{,}07 \cdot 10^{-6}$ — $3{,}31 \cdot 10^{-5}$ F$\cdot$l$^{-1}\cdot$s^{-1}. Le rendement électrochimique est fonction de l'intensité du courant, en décroissant asymptotiquement de 360 à 130 mole$\cdot$l$^{-1}\cdot$F^{-1}, en même temps que l'accroissement de la quantité d'électricité (fig. 5).

---

[28] A. Ledwith et N. McFarlane, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 108.

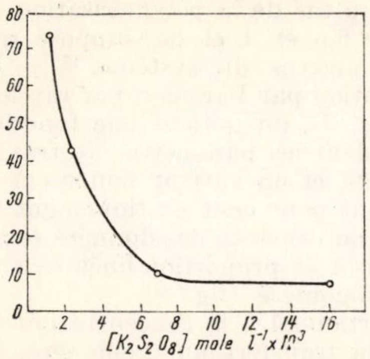


Fig. 3. — Variation du degré de polymérisation par rapport à la concentration du persulfate de potassium.

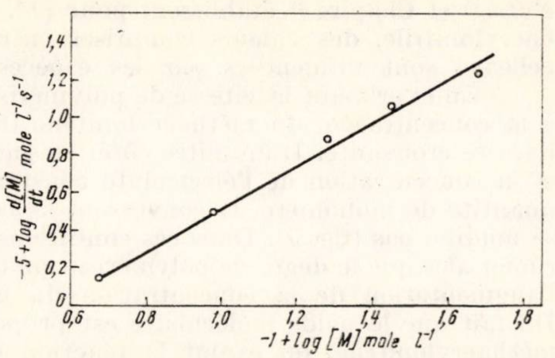


Fig. 4. — Influence de la concentration du méthacrylonitrile sur la vitesse de polymérisation.

Sur la figure 6 est représentée la vitesse de polymérisation en fonction de [I], exprimée en $F \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$. L'accroissement linéaire de la vitesse en même temps que la quantité d'électricité permet le calcul de l'ordre de réaction, de la pente de la droite, en obtenant ainsi pour $[I]$ la valeur 0,56.

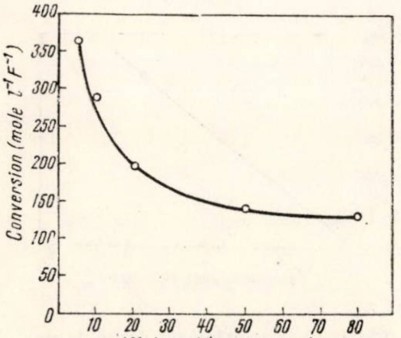


Fig. 5. — Influence de l'intensité du courant d'électrolyse sur la conversion.

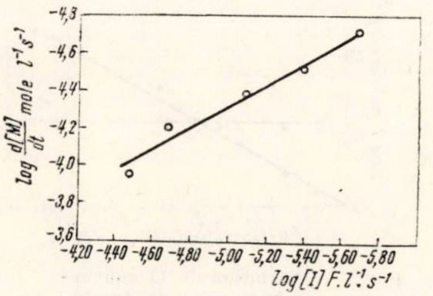


Fig. 6. — Influence de l'intensité du courant d'électrolyse sur la vitesse de polymérisation.

Pour des concentrations relativement élevées d'électrolyte, dans les conditions du système étudié, l'équation de la vitesse est rendue finalement de la sorte :

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_t}[M][I]^{0.56}$$

Funt[17] et Chapiro[29] établissent pour $[I]$, au cas de la polymérisation de l'acrylonitrile, des valeurs comprises entre 0,5 et 1 et on suppose que celles-ci sont influencées par les espèces actives du système.[17]

En exprimant la vitesse de polymérisation par Faraday, par rapport à la concentration du méthacrylonitrile (fig. 7), on obtient une fonction linéaire croissante. D'un autre côté, en gardant les paramètres de travail et la concentration de l'électrolyte constants, et en variant seulement la quantité de monomère, la conversion de cent pour cent pratiquement ne se modifie pas (fig. 7). Dans ces conditions on constate des données expérimentales que le degré de polymérisation croît en proportion linéaire avec l'augmentation de la concentration du monomère (fig. 8).
Du fait que le poids moléculaire est proportionnel à la concentration du méthacrylonitrile, on exclut la réaction de transfert au monomère, ne possédant pas un atome d'hydrogène actif dans la position α[27]. A la polymérisation de l'acrylonitrile on a constaté que le degré de polymérisation n'est pas influencé par la concentration du monomère[1,15,17] étant d'accord avec un processus de transfert de chaîne au monomère. Par conséquent les résultats expérimentaux concernant la polymérisation du méthacrylonitrile concordent avec la cinétique du processus d'électropolymérisation analysée au commencement de ce travail.

L'effet de la température sur la réaction a été examiné entre 20° et 40°. En représentant de manière graphique log k_p/k_t par rapport à $1/T$, on obtient un diagramme Arrhenius linéaire (fig. 9). L'énergie d'activation déterminée correspond à une valeur de $-3{,}19$ kcal/mole.

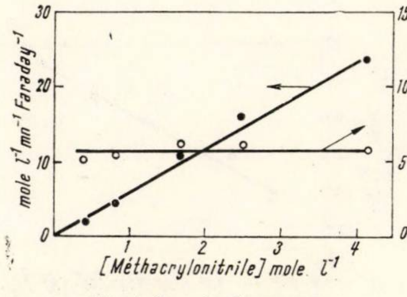


Fig. 7. — Variation de la conversion et de l'efficence électrochimique par rapport à la concentration du méthacrylonitrile.

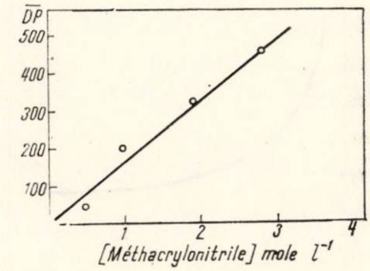


Fig. 8. — Variation du degré de polymérisation par rapport à la concentration du méthacrylonitrile.

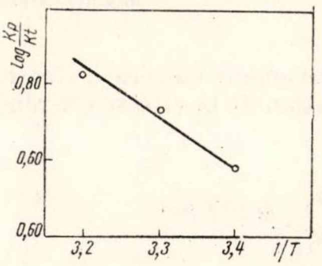


Fig. 9. — Influence de la température sur le rapport k_p/k_t.

---

[29] A. Chapiro et E. Henrychovski, *J. Chim. phys.*, **65**, 616 (1968).

ANALYSE SPECTRALE EN INFRAROUGE DU POLYMÈRE

Le polyméthacrylonitrile obtenu par voie électrochimique a une couleur jaune orange. L'analyse du polymère par spectroscopie en IR, représentée sur la figure 10, indique une absorption intense, du groupe nitrile, dans la région de la triple liaison, à 2270 cm^{-1}. Des spectres de vibration significative apparaissent aussi à 1640 cm^{-1} et à 1067 cm^{-1}. La vibration de 1640 cm^{-1} correspond au domaine d'absorption de la liaison double, compris entre 1630 cm^{-1} et 1690 cm^{-1}.

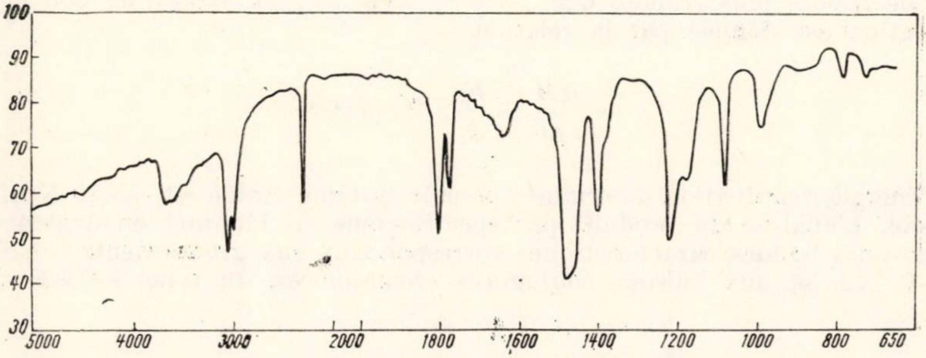


Fig. 10. — Le spectre en IR du polyméthacrylonitrile obtenu par voie électrochimique.

Etant donné que le méthacrylonitrile ne possède pas un atome d'hydrogène dans la position α, on exclut la formation d'une liaison double du type —C=C—. Des spectres similaires ont été obtenus aussi par d'autres auteurs. Overberger et ses collab. [30] polymérisent le méthacrylonitrile par voie anionique avec du lithium et obtiennent un polymère de couleur jaune orange dont le spectre en IR présente des maximums à 1675 cm^{-1} et 1640 cm^{-1}. Overberger [30] et aussi Grassie et ses collab. [31] attribuent ces fréquences d'absorption aux liaisons chromophores conjuguées $(-C{=}N-)_n$, qui, en même temps, confèrent la couleur du polymère. La présence du maximum de 1640 cm^{-1}, à l'analyse en IR de notre produit, est probablement un indice des liaisons —C=N—. La vibration intense de 1067 cm^{-1} est donnée par le groupe —C—CN. [32] La différence entre la grandeur des maximums 1067 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} est également un indice que seulement un petit taux de polymère forme des liaisons conjuguées —C=N—, mais suffisamment pour le colorer.

---

[30] C. G. Overberger, E. M. Pearce et N. Mayes, *J. Polymer Sci.*, **34**, 109 (1958).

[31] N. Grassie et I. C. McNeill, *J. Polymer Sci.*, **27**, 207 (1958).

[32] W. R. Moore et K. Saito, *Adv. Polymer Sci. Technology*, **26**, 236 (1967).

CONCLUSIONS

On a étudié l'électropolymérisation du méthacrylonitrile en diméthylsulfoxyde en présence du persulfate de potassium. On a étudié aussi l'effet de la concentration de l'électrolyte, du monomère, l'intensité du courant électrique et la température sur la vitesse de polymérisation. On a recherché de même l'influence de certains inhibiteurs du type radicalaire et ionique et on a établi l'électrode à laquelle a lieu le processus de réaction. On discute aussi les réactions cinétiques en partant du rapport k_p/k_t. Les résultats expérimentaux attestent la participation de l'électrolyte et des produits secondaires de l'électrolyse au processus d'initiation et de croissance de la chaîne macromoléculaire. Pour des concentrations d'électrolyte plus grandes que $3 \cdot 10^{-3}$ mole$\cdot$l^{-1}, la vitesse de polymérisation est donnée par la relation

$$= \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = \frac{k_p}{k_t} [M] [I]^{0.56}$$

L'énergie d'activation déterminée pour le système étudié est —3,19 Kcal/mole. L'analyse du produit, par spectroscopie en IR, met en évidence certaines bandes caractéristiques correspondant aux groupements $-\mathrm{CN}$, $-\mathrm{C}-\mathrm{CN}$ et aux liaisons conjuguées cromophores, du type $-\mathrm{C}{=}\mathrm{N}-$.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*. 721–723 (1971)

N-NITROSO-PHENYL-NITROXIDE

A. T. BALABAN, N. NEGOIȚĂ and I. PASCARU

Institute of Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest, Roumania

Received December 9, 1970

The electron spin resonance spectrum of phenyl-nitroso-nitroxide, obtained by oxidation of cupferron with lead tetraacetate, is presented and analyzed.

The electrochemical oxidation of cupferron (ammonium salt of N-nitrosophenylhydroxylamine) was reported [1, 2] to be a monoelectronic process leading to a free radical which decomposed reversibly into nitrosobenzene and nitric oxide. However, no evidence as to the nature and stability of the intermediate free radical was presented.

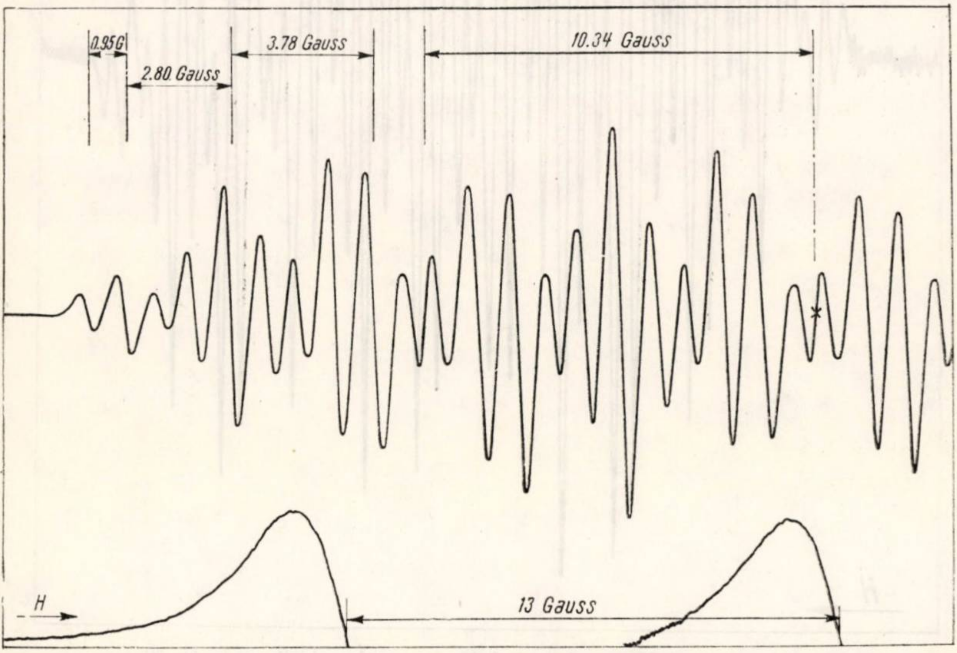


Fig. 1. — First derivative ESR spectra (left half) of phenyl-nitroso-nitroxide (upper curve) and Frémy salt (lower curve) in dioxan solution.

---

[1] J. G. Lawless and M. D. Hawley, *Analyt. Chem.*, **40**, 948 (1968).

[2] J. G. Lawless, *Diss. Abstr.*, **30**, 4015–B (1970).

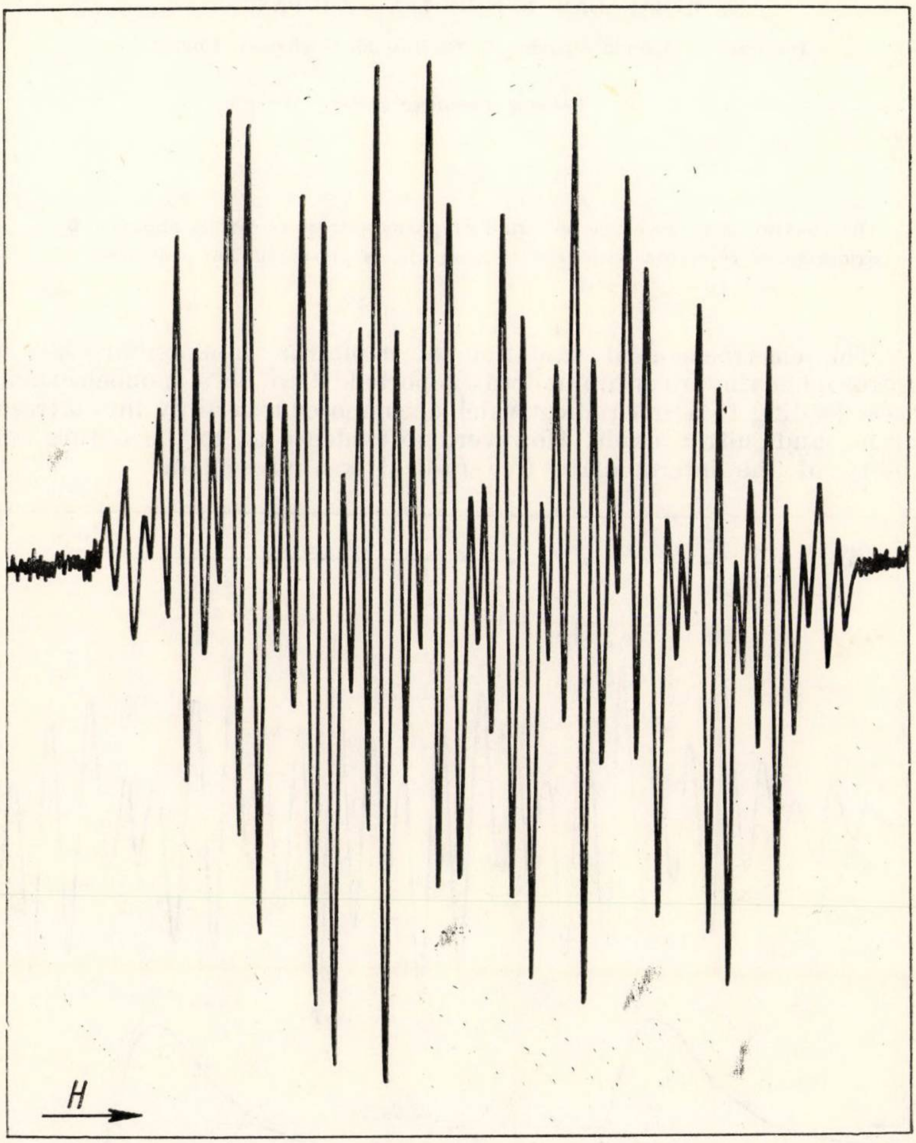


Fig. 2. — Complete ESR spectrum of N-nitroso-phenyl-nitroxide in dioxan.

We report the ESR spectrum of the phenyl-nitroso-nitroxide formed by chemical oxidation of cupferron with lead tetraacetate in dioxan. The radical can be conserved for several days in degassed solutions at room temperature, in closed vials. Typically, 4 mg cupferron and 10—15 mg $Pb(OAc)_4$ in 0.5 ml solvent afford an intense ESR spectrum presenting 42 lines (fig. 1 and 2) which can be analyzed in terms of four coupling constants: $a_N = 10.34$, $a_{N=O} = 3.78$, $a_{o,p-H} = 2.80$, and $a_{m-H} = 0.95$ Gauss. The g-value of this free radical, determined by comparison with potassium peroxylamine disulfonate (Frémy salt) is 2.0058 ± 0.0002, in agreement with the nitroxidic structure.

N-nitroso-phenyl-nitroxide was also prepared by introducing nitric oxide into a 5×10^{-3} M dioxan solution of nitroso-benzene (no oxidant needed) until the initially green solution became yellow.

In concentrated solutions or in impure solvents (traces of acids seem to exert a catalytic effect), this radical is converted into diphenylnitroxide, which is detectable by ESR. This explains why previous workers[3] did not observe N-nitroso-phenyl-nitroxide but only diphenylnitroxide in the oxidation of cupferron or of N-nitroso-phenylhydroxylamine.

As indicated by its coupling constants, N-nitroso-phenyl-nitroxide is a π radical, similar to its *p*-phenylogue obtained by oxidation of N-(*p*-nitrosophenyl)-N-phenylhydroxylamine.[4]

Further studies with other N-nitroso-arylhydroxylamines are in progress.

---

[3] A. Rassat and J. P. Ravet, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 3679.

[4] G. Cauquis, A. Rassat, J. P. Ravet and D. Serve, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 971.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 5, 725 – 737 (1971)

STABLE NITROGEN FREE RADICALS

A. T. BALABAN

Institute for Atomic Physics, P.O. Box 35, Bucharest, Romania

Received December 9, 1970

A systematization of stable free radicals is developed, allowing the prediction of new types of stable free radicals, the most interesting of which have a donor and an acceptor group bonded to the atom with the highest spin density. Data concerning stable nitrogen free radicals are reviewed.

INTRODUCTION

The 20th century physics altered considerably the theory and practice of chemistry. By enabling an insight into the quantum mechanical foundations of atomic and molecular phenomena, and by providing tools like isotopically labelled atoms, or techniques like nuclear or electronic magnetic resonance, physics permeated modern chemistry. There are several areas, however, which were more deeply affected than others and this paper concerns one of these, the field of free radicals, which could hardly kave developed beyond the far-reaching investigations of Gomberg, Wieland, Paneth and Kharasch withouth the advent of electron spin resonance.

STABLE FREE RADICALS

Since the term "stability" will be used in the following, a few words to define it are now appropriate. Unlike the intrinsic acceptance of this term in physics, e.g. when speaking of stable or unstable nulicdes, where the instability is an inherent property of the nuclide, chemically a species is considered to be unstable only in a given set of conditions. Stable free radicals are those free radicals which react reversibly with themselves in solution at temperatures around room temperature. Unstable free radicals disappear by irreversible reactions under these conditions, though they can be conserved in solid matrices at low temperatures or adsorbed on surfaces, and exist as such at high temperatures or at very low concentrations, e.g. on astronomical hot objects or in free cosmic space. In other words, stable free radicals are those which, once formed in solution around room temperature do not:

(i) dimerize irreversibly, possibly on other sites than those formed on dissociation.

(ii) disproportionate irreversibly by redox reactions or hydrogen transfers.

(iii) break down irreversibly into simpler fragments.

As examples of free radicals which fulfill the first two but not the third criterium, we can cite I or II.

$$\begin{array}{l} \mathrm{R-CO-O^{\ominus}} \xrightarrow{-e^{\ominus}} \\ \qquad\qquad\qquad \underset{\mathrm{I}}{\mathrm{R-CO-O\cdot}} \longrightarrow \mathrm{R\cdot + CO_2} \\ \mathrm{(R-CO-O)_2} \xrightarrow{\Delta} \end{array}$$

$$\mathrm{PhCH(OR)_2} \xrightarrow{-\mathrm{H}\cdot} \underset{\mathrm{II}}{\mathrm{Ph-\dot{C}(OR)_2}} \longrightarrow \mathrm{Ph-CO-OR + R\cdot}$$

The theoretical background enabling stable free radicals to exist is that conjugation in the free radical and steric compression in the dimer contribute to diminish the free energy of dissociation, as seen from table 1.

Table 1

Bond dissociation energies (kcal/mole at 25°) of specified homonuclear covalent bond (unknown species are enclosed in brackets) cf. T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds", Butterworths, London, 2nd ed., 1958.

No. of benzene nuclei	Group of the periodic system		
	4	5	6
0	H_3C-CH_3 84.2	H_2N-NH_2 60	$HO-OH$ 54
1	$PhCH_2-CH_2Ph$ 47	$PhNH-NHPh$ 37.7	$(PhO-OPh)$ —
2	$Ph_2CH-CHPh_2$ —	Ph_2N-NPh_2 30.5	—
3	(Ph_3C-CPh_3) 20	—	—

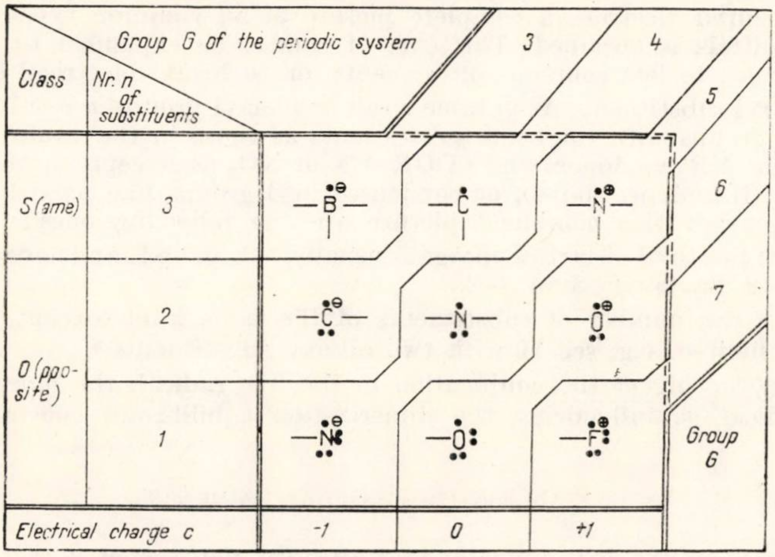
One has to bear in mind that processes with activation energies lower than 20 kcal/mole occur very fast at room temperature. Inherently weak bonds like the O—O bond require little assistance for dissociation, therefore one aryl group suffices for obtaining stable aroxyls. Substituents (tBu, MeO) in *o* and *p* positions contribute mainly to fullfill criteria (i) and (ii) mentioned above. With two aryl groups for N—N bonds and three aryl groups for C—C bonds the same situation obtains.

SYSTEMATICS OF STABLE FREE RADICALS

A characteristic of any free monoradical is the presence of one atom with an unpaired electron. Diradicals and triplet states will not be considered in the present discussion. If one takes into account only atoms from the first row of the periodic table, as it has been done previously for aro-

Table 2

Types of atoms with highest spin densities in free radicals

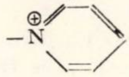
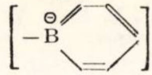

Group G of the periodic system
3
4
5
6
7
Class
Nr. n of substituents
S (ame)
3
2
O (opposite)
1
Group G
Electrical charge c
-1
0
+1

The number of unshared electron pairs is 3n.
The electrical charge is $c = n + G - 7$.

matic compounds [1] and for compounds with triple bonds, [2] then the atom types can be classified in table 2 with respect to their electrical charge (c) (limited to the range -1, 0, $+1$), to the number n of substituents, and to the group G of the periodic system.

Table 3

Types of substituents in free radicals

Neutral	Anionic	Cationic
$-NR_2$	$-O^{\ominus}$	$-NR_3^{\oplus}$
$-OR$	$-S^{\ominus}$	$-PR_3^{\oplus}$
$-Alk$	$-CO-O^{\ominus}$	$-N_2^{\oplus}$
$-Hal$	$-SO_2-O^{\ominus}$	$-C_7H_7^{\otimes}$
$-H$	$-C_5H_5^{\ominus}$	
$-COOR$		
$-COR$		
$-CN$		
$-SO_2R$		
$-NO_2$		
$-Ar$	$-Ar^{\ominus}$	$-Ar^{\oplus}$

---

[1] A. T. Balaban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P. România*, **7**, 257 (1959); A. T. Balaban and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1059 (1965).

[2] A. T. Balaban, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel khim. Nauk*, **1960**, 2260.

By combining this table with table 3 presenting the substituents (again with electrical charges − 1, 0 or 1) attached to the atom bearing the unpaired electron, a complete picture of all common types of free monoradicals is obtained. This can, of course, be expanded to second-row atoms, to less common substituents, or to higher electrical charges.

Aryl substituents Ar in table 3 can be phenyl groups, *o*/*p*-substituted phenyl groups with the same substituents as those in the table (mainly tBu, OR, NR_2 as donors and COOR, CN or NO_2 as acceptors, to fulfill criteria (i) and (ii) above), or condensed aryl groups like naphthyl. The limitations of this combined picture are the following ones :

(a) the total electrical charge is usually −1, 0, +1, and never higher than +2 or lower than −2,

(b) the number of substituents of the same kind (except for Ar) can be limited, e.g. see II with two alkoxy substituents [3],

(c) the higher the conjugation in the free radical, the more stable the radical is, influencing the dimerization equilibrium constant.

STABLE NITROGEN FREE RADICALS

From table 2 it is apparent that nitrogen, not carbon, is the central atom of the table of free radical atom types because with 1 to 3 substituents its electrical charge varies from −1 to +1. However, the chemistry of stable nitrogen free radicals developed later (mainly owing to Wieland [4] and Goldschmidt [5]) than that of stable carbon free radicals (initiated by Gomberg [6] and summarized in various reviews [7]).

A difference between triarylmethyl and diarylamino free radicals became apparent soon after the discovery of these two classes of compounds : the former radicals are stabilized both by donor and by acceptor *para*-substituents, whereas the latter are stabilized by *para*-donor and destabilized by *para*-acceptor substituents. This general conclusion still holds in the light of newer measurements, even though some earlier data proved to be incorrect. Thus, Wieland's assumptions that tetraarylhydrazines dissociated on heating were based on visual observation of colours and proved to be wrong except for the case of tetra-*p*-tolyl- and -anisyl-hydrazine [8] which indeed give reversibly ESR spectra of diarylamino radicals. The long-held assumption that triphenyl methyl dimerizes reversibly to hexaphenylethane also was disproved by NMR data,[9] the structure of the dimer is III.[10]

---

[3] R. L. Huang and K. H. Lee, *J. Chem. Soc.* (*Suppl.*), **1964**, 5957.

[4] H. Wieland, ,,Die Hydrazine", F. Enke Verlag, Stuttgart, 1913. p. 71, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **55**, 1804 (1922) and earlier papers.

[5] S. Goldschmidt and F. Graef, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **61**, 1858 (1928) and previous papers.

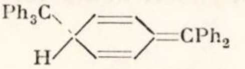
[6] M. Gomberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **33**, 3150 (1960); *J. Amer. Chem. Soc.*, **22**, 757 (1900).

[7] A. R. Forrester, J. M. Hay and R. H. Thomson, "Organic Chemistry of Stable Free Radicals", Academic Press, London-New York 1968;

W. A. Waters, ,,The Chemistry of Free Radicals", Oxford Univ. Press, 1946;

J. E. Leffler, ,,The Reactive Intermediates of Organic Chemistry" Interscience, New York, 1956.

[8] F. A. Neugebauer and P. H. H. Fischer, *Chem. Ber.*, **98**, 844 (1965).



III

To account for this difference, Walter[11] discriminates between atoms with or without an unshared electron pair, in addition to the unpaired electron, by grouping them into two different categories, S and O (cf. Table 2). A competition sets in between the singly and doubly occupied orbitals for conjugation with substituents. According to Walter, when both types of conjugation are possible (as in the case of diarylamino free radicals with acceptor *para*-substituents) the conjugation with the doubly occupied orbital is favoured, leaving the singly occupied orbital out of conjugation (cf. table 4 where the limiting valence bond structures in brackets do not contribute appreciably to the hybrid II. 2 and II. 3). As far as we are aware, nobody has considered what happens when dissimilar (donor and acceptor) substituents are attached to the same atom (last lines I.3 and II.3 in table 4).

Table 4

Rationalization of substituent effects on stabilities of free radicals

$\ddot{D}$ = donor substituent; A = acceptor substituent

	I. *Carbon free radicals* (X = CR)		
s	1. $\ddot{D}-C_6H_4-X-C_6H_4-\ddot{D}$	$\overset{\oplus}{D}-C_6H_4-\overset{\ominus}{\ddot{X}}-C_6H_4-\ddot{D}$	
s	2. $A-C_6H_4-\dot{X}-C_6H_4-A$	$\overset{\cdot\,\ominus}{A}-C_6H_4-\overset{\oplus}{X}-C_6H_4-A$	
vs	3. $\ddot{D}-C_6H_4-X-C_6H_4-A$	$\overset{\cdot\,\oplus}{D}-C_6H_4-\overset{\ominus}{\ddot{X}}-C_6H_4-A$	$\overset{\cdot\,\oplus}{D}-C_6H_4-X=C_6H_4=\overset{\cdot\,\ominus}{A}$
	II. *Nitrogen free radicals* ($\underset{..}{Y}=\underset{..}{N}$)		
s	1. $\ddot{D}-C_6H_4-\underset{..}{\dot{Y}}-C_6H_4-\ddot{D}$	$\overset{\oplus}{D}-C_6H_4-\underset{..}{\overset{\ominus}{\dot{Y}}}-C_6H_4-\ddot{D}$	
u	2. $A-C_6H_4-\underset{..}{\dot{Y}}-C_6H_4-A$	$\overset{\ominus}{A}=CH_4=\overset{\cdot\,\oplus}{Y}-CH_4-A$	$\left[\overset{\cdot\,\ominus}{A}-C_6H_4-\underset{..}{\overset{\oplus}{Y}}-C_6H_4-A\right]$
vs	3. $\ddot{D}-C_6H_4-\underset{..}{\dot{Y}}-C_6H_4-A$	$\overset{\cdot\,\oplus}{D}-C_6H_4-\underset{..}{\overset{\ominus}{\ddot{Y}}}-C_6H_4-A$	$\overset{\cdot\,\oplus}{D}-C_6H_4-\underset{..}{Y}=C_6H_4=\overset{\ominus}{A}$ $\left[\overset{\oplus}{\dot{D}}=C_6H_4=\underset{..}{Y}-C_6H_4-\overset{\ominus}{\dot{A}}\right]$

s = stable; vs = very stable; u = unstable.

---

[9] H. Lankamp, W. Th. Nauta and C. Mac Lean, *Tetrahedron Letters*, 249 (1968); H. A. Staab, H. Brettschneider and H. Brunner, *Chem. Ber.*, **103**, 1101 (1970).

[10] P. Jacobson, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **38**, 196 (1905).

[11] R. I. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1923, 1930 (1965).

As seen from table 4, in this last case, a better stabilization can be achieved both in the case of carbon, and of nitrogen free radicals, than when similar substituents are present (donor or acceptor substituents for carbon free radicals, donor substituents for nitrogen free radicals).

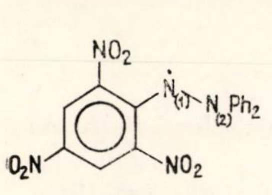
AMINO FREE RADICALS WITH DISSIMILAR SUBSTITUENTS $R-\dot{N}-R'$

The two substituents attached to the nitrogen can be aliphatic or aromatic carbon groupings, OR or NR_2 groups. Thus we will discuss under this heading amino, hydroxylamino and hydrazyl free radicals.

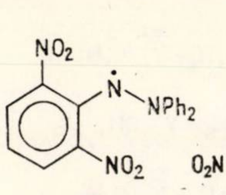
One of the most stable nitrogen free radicals, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH (IV) was prepared by Goldschmidt and Renn.[12] It does not react with oxygen and does not dimerize even at temperatures close to absolute zero. The origin of its stability lies in the electronic distribution (case II.3 from table 4) and also in steric factors.

Though well established in the triarylmethyl and aroxyl series, steric effects[13] have been little studied with diarylamino free radicals. It is not easy to separate steric from other effects such as changes in electronic distribution caused by inductive or mesomeric effects, or stabilization due to replacement of hydrogen by other groups less easy to remove on disproportionation. Bulky groups distort both the dimer (bond lengthening and weakening leading to release of steric strain on dissociation), and the radical (twisting of aryl groups decreasing the orbital overlap). It appears, however, that the former effect outweighs the second, and that the result is a displacement of the equilibrium [dimer $\rightleftharpoons$ 2 radicals] favoring the radical. Chlorine,[14] methyl, methoxy, phenyl or t-butyl substituents are the most usual ones for introducing steric effects.

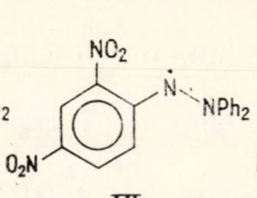
In 1961 we advanced the hypothesis that in DPPH the *o*-nitro groups exert a stabilizing steric effect.[15] To prove this assumption, we prepared[15] two related free radicals V and VI, with nearly identical electron distribution (as indicated by their ESR spectra in solution[16]) but differing in the degree of steric hindrance around the hydrazyl nitrogen.



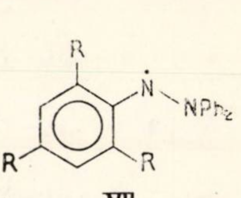
IV



V



VI



VII

---

[12] S. Goldschmidt and K. Renn, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **55**, 628 (1922).

[13] E. L. Eliel, in "Steric Effects in Organic Chemistry", p. 149 (editor M. S. Newman), Wiley, New York, 1956.

[14] M. Ballester, in "Free Radicals in Solution" (Ann. Arbor Symposium, 1966), Butterworths, London, 1967.

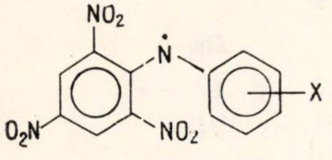
[15] A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Mărculescu and I. Bally, *Tetrahedron*, **13**, 258 (1961).

[16] A. T. Balaban, M. Mărculescu, I. Pascaru, M. Rotaru, A. Valeriu and M. Weiner, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **219**, 285 (1962).

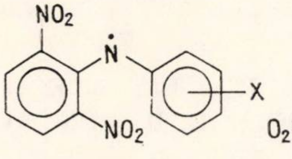
In agreement with the original assumption, radical V is perfectly stable (in crystalline state or in solution) like DPPH (IV) whereas the sterically less shielded radical VI cannot be obtained crystalline, and in degassed benzene solution its ESR signal disappears with a half-life of 80 hrs at room temperature. Interestingly, starting from different incentives, the same two radicals V and VI were obtained independently in three other laboratories.[17]

Related hydrazyl radicals VII with R = CN or COOMe[18] groups (but not with $R=CH_3$[18a] when the hydrazyl is unstable) instead of NO_2 groups were prepared recently and showed similar stabilities, though steric effects were not investigated in detail. The most striking proof of the significance of steric factors is provided by the röntgenographic analysis of the molecular structure of DPPH,showing clearly the molecular distortion.[19] We are currently investigation similar hydrazyls with $R=SO_2CH_3$ or SO_2CF_3.[19a]

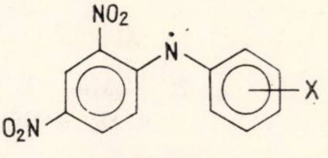
Returning to the dissimilarly substituted amino radicals, we then investigated diarylamino free radicals VIII–X.



VIII



IX



X

a : X = H ; b, X = *o*, *m*, *p*-Me ; c, X = *p*-OMe ; d, X = 3,4 $(OMe)_2$;
e, X = *p*-NMe_2 ; f, X = *p*-NPh_2

Like the related hydrazyls IV–VII, such compounds are prepared by nucleophilic substitution of activated halogen atoms (in halopolynitrobenzenes) through a primary amino group (1,1-diphenylhydrazine or substituted aniline), followed by oxidation of the resulted secondary amine to the amino radical (in homogenous solution by lead tetracetate or tetrabenzoate, or heterogeneously by lead dioxide, silver oxide etc.[20])

---

[17] R. O. Matevosyan, M. A. Ikrina and A. R. Chirkov, *Zhur. obschei Khim.*, **31**, 3539 (1961);
A. E. Arbuzov and F. G. Valitova, *Izvest. Akad. Nauk.S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk*, **1962** 354;
A. E. Arbuzov, S. Yu. Baigildina, F. G. Valitova, Yu. M. Ryzhmanov and Yu. V. Yablokov, *ibid.*, 1547 (1966);
F. Tüdös, M. Azori, G. Varsányi and S. Holly, *Acta Chim Acad. Sci. Hung.*, **33**, 433 (1962);
F. Tüdös, T. F. Berenykh and M. Azori, *ibid.*, **24**, 91 (1960).

[18] D. Braun, G. Peschk and E. Hechler, *Chimia (Aarau)*, **21**, 536 (1967); *Chem. Ztg.* **94**, 703 (1970).
D. Braun and G. Peschk, *Angew. Chem.*, **80**, 1002 (1968).

[18a] R. O. Matevosyan and M. A. Ikrina, *Zhur. obschch. Khim.*, **34**, 664 (1964).

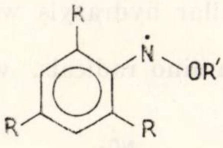
[19] D. E. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4280 (1967).

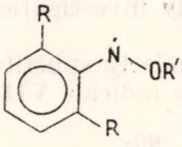
[19a] A. T. Balaban, N. Negoiţă, S. M. Shein and I. Pascaru, unpublished data.

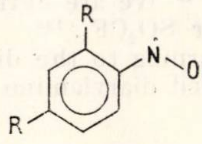
[20] A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Frangopol and N. Negoiţă, *Tetrahedron*, **23**, 4661 (1967).

When both steric shielding (VIII or IX) and a push-pull electronic effect (c-f) were present, amino free radicals were obtained in solution at room temperature. Their g-values ascertain that they are amino free radicals. Radicals VIII f and IX f could also be obtained in crystalline state and are apparently the first solid diarylamino free radicals to be isolated. These two radicals are in fact *para*-phenylogues of hydrazyls IV and V. The ESR spectra of VIII c-f and IX c-f show the large triplet splitting due to interaction with the amino nitrogen, but the other interactions are not resolved in benzene solution.[20]

Looking at formulas VIII c — X c, one can ask whether their lower phenylogues XI—XIII are stable. We investigated the whole range of compounds XI—XIII, A—C, a—d differing in the nature of the alkoxy


XI


XII


XIII

a, R′ = Me ; b, R′ = Et ; c, R′ = tBu ; d, R′ = Ph ;
A, R = NO_2 ; B, R = CN ; C, R = COOMe

group and of the nature and position of substituents on the aromatic ring. Polynitrophenyl alkoxyamines (XI—XIII) Aa and Ab prepared from methoxy- and ethoxyamines and halopolynitrobenzenes[22] followed by oxidation, as well as the similar XI Ba, Bb, Ca and Cb with 2,4,6-tricyano or tricarbomethoxy substituents were obtained in solution. Their ESR spectra[22] reveal a major triplet due to interaction with the nitrogen atom, which is further split into many lines owing to interaction with other N or H atoms. Attempts to obtain related structures c and d failed because t-butoxyamine is unreactive towards halopolynitrobenzenes, whereas phenoxyamine is too unstable. Relatively to XI and XII which possess greater steric shielding, radicals XIII are less stable, but they can be studied in solution.

Similar radicals XIV (Ar = picryl) which are lower phenylogues of VIII e, were attempted to be prepared by Poirier and Benington[23] and by us,[21] without success.

$$2\,\underset{\text{XIV}}{\mathrm{Ar}-\dot{\mathrm{N}}-\mathrm{NMe_2}}\longrightarrow \mathrm{Ar}-\mathrm{NH}-\mathrm{NMe_2} + \mathrm{Ar}-\overset{\ominus}{\mathrm{N}}-\overset{\oplus}{\mathrm{N}}\mathrm{Me}=\mathrm{CH_2}$$

This is probably due to disproportionation as shown. Presumably such 2,2-dialkyl-substituted 1-picrylhydrazyls could be stable if the disproportionation (originating in the presence of α-hydrogen atoms in the alkyl substituents) were suppressed. Experiments to test this assumption for compounds XV (without α-hydrogen atoms) or XVI (where Bredt's rule does not allow a double bond to be introduced, suppressing thereby the disproportionation, cf. [24]), are under way. No such disproportionation is possible in the case of alkoxyamino radicals XI−XIII because unfavorable oxonium structures $Ar-\overset{\ominus}{\bar{N}}-\overset{\oplus}{O}=CH_2$ would be involved.

---

[21] A. T. Balaban, M. Frangopol, N. Negoiţă, P. T. Frangopol and M. Paraschiv, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 941 (1969).

[22] A. T. Balaban, F. Bär, P. T. Frangopol, M. Frangopol, N. Negoiţă and I. Pascaru, unpublished data.

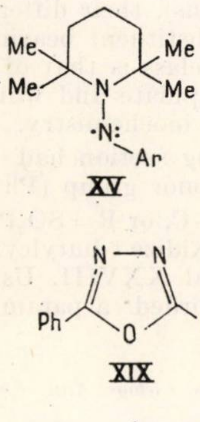
[23] R. H. Poirier, *J. Org. Chem.*, **19**, 1847 (1954).

Recalling the conditions for stability of amino free radicals namely extensive delocalization (preferably by diaryl substituents with donor substituents, or by one donor and one acceptor group), bulky groups around the nitrogen atom, prevention of dimerization (by substituting *o*- and *p*-positions of phenyl groups) and of disproportionation, we considered that radicals $Ph_2N-\dot{N}-SO_2Ar$ and $Ph_2N-\dot{N}-CN$ could be stable.

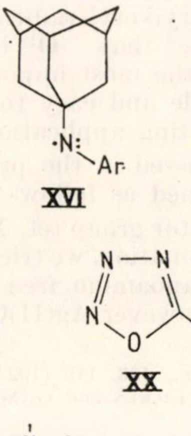
Indeed, 1-benzenesulfonyl-2,2-diphenylhydrazyl can be obtained by oxidation of the respective sulfonhydrazide with lead tetraacetate and presents the expected ESR spectrum (five broad lines in benzene like DPPH, which in dioxan reveal fine structure). [25]

Consideration of tables 2 and 3 leads to the prediction of stability for still unknown amino free radicals, with Ar = picryl for instance.

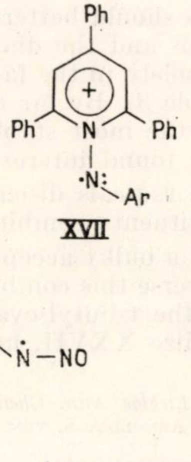
In several cases, the older literature reports phenomena which indicate that stable free radicals may have formed, but in the absence of ESR no sure test was available. We are currently reinvestigating these cases.



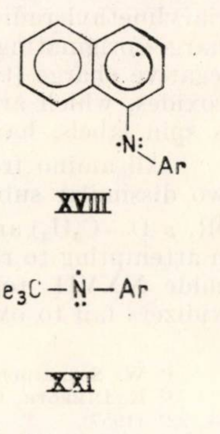
XV



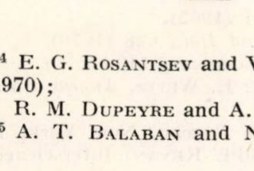
XVI



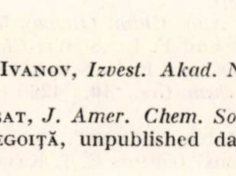
XVII



XVIII



XIX



XX

$Me_3C-\ddot{\dot{N}}-Ar$

XXI

$(KO-SO_2)_2N-\dot{N}-Ar$

XXII

$(KO-SO_2)_2N-\dot{N}-SO_2-OK$

XXIII

---

[24] E. G. Rosantsev and V. P. Ivanov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk*. 1416 (1970);

R. M. Dupeyre and A. Rassat, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3180 (1966).

[25] A. T. Balaban and N. Negoiţă, unpublished data.

Thus the 2,4,6-triphenyl-N-anilinopyridium betaine [26,27] was reported [26] to absorb nitric oxide. This may be due to aerial oxidation leading to a radical cation XVII, which would be able to react with NO.

Picryl-α-naphthylamine was reported [28] to be oxidized by Ag_2O to a red product, probably XVIII, like other picryl-arylamines. Primary nitrosoamines can be isolated with heterocyclic substituents [29-31] and might be oxidizable to free radicals XIX or XX. Finally, it seems possible that picryl-t-butylamine, 1-picrylhydrazine-2,2-disulfonic acid or hydrazine-trisulfonic acid might yield stable amino radicals XXI—XXIII.

NITROXIDES

By means of tables 2 and 3 a clear classification of free radicals can be achieved. In the particular class of nitrogen free radicals in which the nitrogen atom is bonded to three groups, three apparently non-correlated classes of radicals can exist, namely aminium radical cations XXIV [32], the electrically neutral nitroxides XXV [33] and radical anions of nitroderivatives XXVI [34].

$$R_3\overset{\bullet\oplus}{N} \qquad R_2\overset{\bullet\oplus}{N}-O^{\ominus} \longleftrightarrow R_2\underset{..}{N}-O\cdot \qquad {}^{\ominus}O-\underset{..}{N}R-O\cdot \longleftrightarrow {}^{\ominus}O-\overset{\bullet\oplus}{N}R-O^{\ominus}$$

XXIV **XXVa** **XXVb** **XXVI**

In fact, these classes should better be discussed together (like the neutral triarylmethyl radicals and the diarylketyl radical-anions), their different charges originating solely in the fact that $-O^{\ominus}$ is a substituent bearing a negative charge (table 3). By far the most important class is that of nitroxides, which are the most stable and easy to manipulate and which, as spin labels, have found interesting applications in biochemistry.

All amino free radicals discussed in the preceding section had the two dissimilar substituents combined as follows : a donor group (Ph_2N, OR, p-$\ddot{D}-C_6H_4$) and a bulky acceptor group (cf. XI A—C, or $R=SO_2Ph$). In attempting to reverse this combination, we tried to oxidize t-butylcyanamide XXVII to the t-butyl-cyanoamino free radical XXVIII. Usual oxidizers fail to oxidize XXVII, however Ag(II)O afforded a paramagnetic solution whose ESR spectrum had nine lines as expected for XXVIII; the splittings however, and more significantly, the high g-value, indicated that the product was the t-butyl-cyano-nitroxide XXIX.[35]

---

[26] W. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.*, **438**, 115 (1924).

[27] K. Dimroth, G. Arnoldy, S. von Eicken and G. Schiffler, *Liebigs Ann. Chem.*, **604**, 221 (1957).

[28] M. Busch and W. Kögel, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **43**, 1549 (1910).

[29] R. Stolle and K. Fehrenbach, *J. prakt. Chem.*, **122**, 289 (1929); S. Chandra De, *J. Indian Chem. Soc.* **7**, 651 (1930).

G. Weber and F. Maggio, *Ann. Chim.* (*Roma*), **52**, 747 (1962).

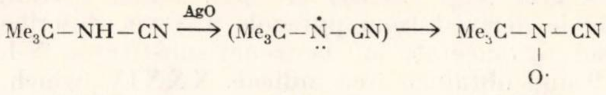
[30] R. N. Butler, T. Lambe and F. L. Scott, *Chem. and Ind.*, 628 (1970).

[31] J. C. Tobin, R. N. Butler, and F. L. Scott, *Chem. Commun.*, 112 (1970).

[32] H. Wieland, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 4260 (1907); E. Weitz, *Angew. Chem.*, **66**, 658 (1956).

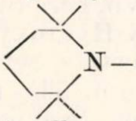
[33] A. L. Buchachenko, "Stable Radicals", Consultants Bureau, New York, 1965.

[34] M. T. Jones in "Radical Ions" (editors E. T. Kaiser and L. Kevan) Interscience, New York, 1968.



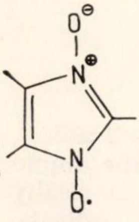
$$Me_3C-NH-CN \xrightarrow{AgO} (Me_3C-\dot{\ddot{N}}-CN) \longrightarrow Me_3C-\underset{\underset{O\cdot}{|}}{N}-CN$$

XXVII XXVIII XXIX

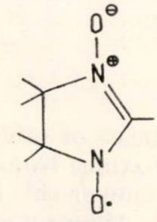
Since nitroxide radicals can be considered as nitrogen (XXVa) or as oxygen free radicals (XXVb) the requirements for their stability are less stringent than for amino radicals. Since the dimerization cannot take place through nitrogen atoms but only through oxygen or *o*- and *p*-positions of aryl substituents steric factors are less important. More essential for stability is the suppression of the disproportionation into nitrone and hydroxylamine, and this can be done by avoiding α-hydrogen atoms as in $tBu_2N-\dot{O}$; $Ph_2N-\dot{O}$; $tBuNPh-\dot{O}$; $(F_3C)_2N-\dot{O}$;  $N-\dot{O}$), or by employing structures where Bredt's rule does not allow double bonds.[24]

A further stabilizing factor is provided by increasing the possibilities of delocalization, and we explored this last pathway.

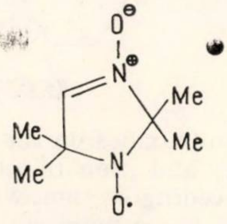
Equivalent nitroxide groups are present in imidazole derivatives XXX[36] and XXXI[37] (but not in XXXII[38]).



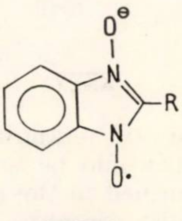
XXX



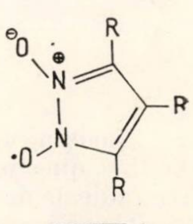
XXXI



XXXII



XXXIII



XXXIV

We investigated benzimidazole nitroxides XXXIII, R=H, CH_3, Ph.[39] In the first case (with an α-hydrogen) no stable radical could be detected by oxidation of the respective hydroxylamine with lead tetraacetate.

---

[35] P. T. FRANGOPOL, M. FRANGOPOL, N. NEGOIȚĂ and A. T. BALABAN, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 385 (1969).

[36] J. OSIECKI and E. F. ULLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1078 (1968); D. G. BOOCOCK, R. DARCY and E. F. ULLMAN, *ibid.*, 5945; D. G. BOOCOCK, and E. F. ULLMAN, *ibid.*, 6873; E. F. ULLMAN and D. G. B. BOOCOCK, *Chem. Commun.*, 1161 (1969).

[37] K. VOLKAMER, H. BAUMGÄRTEL and H. ZIMMERMANN, *Angew. Chem.*, **79**, 941 (1967); K. VOLKAMER and H. W. ZIMMERMANN, *Chem. Ber.*, **103**, 296 (1970).

[38] L. B. VOLODARSKY, G. A. KUTIKOVA, R. Z. SAGDEEV and YU. N. MOLIN, *Tetrahedron Letters*, 1065 (1968).

[39] A. T. BALABAN, P. J. HALLS, and A. R. KATRITZKY, *Chem. and Ind.*, 651 (1968).

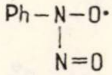
In the second and third case, stable free radicals were obtained in solution. Only the nitrogen quintet (two equivalent nitrogens) was resolved for R=Ph, but for R=Me all coupling constants could be resolved. Other compounds XXXIII (e.g. R=Et) are now under investigation.

No nitroxide derived from pyrazole was yet described. We oxidized[40] (with lead tetraacetate in benzene) substituted N-hydroxy-pyrazole-N-oxides[41] and obtained free radicals XXXIV, which however, are stable only when substituents R are aromatic; with $R=CH_3$, the initial radicals decompose into other radicals in a few minutes at room temperature. Chemical and ESR studies are in progress.

In the electrochemical oxidation of cupferron,[42] free radicals were postulated but no ESR study was reported. We investigated[43] the chemical oxidation of cupferron and obtained well-resolved ESR spectra of the stable free radical XXXVa. Here the two nitrogen atoms are not equivalent, disproving thereby a non-classical symmetrical structure XXXVb. *para*-Substituted N-nitroarylhydroxylamines behave similarly.

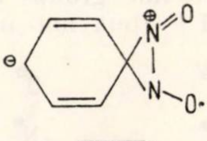
N-Hydroxy-benzenesulfonanilide affords on oxidation with lead tetraacetate benzenesulfonyl-phenyl-nitroxide with the expected ESR spectrum. This nitroxide decomposes in a few minutes (at room temperature in dioxan) affording XXXVa.[25]

Cyclic benzhydroxamic acids (N-hydroxyoxindole, 4-hydroxy-2H-1,4-benzoxazine-3(4H)-one and its 2,2-dimethyl-derivative) afford on oxidation stable nitroxides (A. T. Balaban and F. Cuiban, unpublished).



$Ph-N(-O^{\bullet})-N=O$

XXXVa



XXXVb

Looking for still unknown nitroxides on the basis of tables 2 and 3, the first question would be to try and prepare nitroxides from the amino free radicals described in the preceding section, whenever this is sterically possible. Nitroxides are expected to be more stable than amino radicals, as shown by comparing $Ph_2\dot{N}$ with Ph_2NO, or the unknown XXVIII which may dimerize reversibly with the stable XXIX. The supposition that a nitroxide corresponding to DPPH was obtained from DPPH and NO_2[12,23,44] was disproved, a coupling with the *para*- position of a phenyl ring occurs instead.[45]

Two other possibilities lie at hand, relating to iminoxy radicals or to nitro radical anions: a study of the oxidation of benznitrosolic (also -nitrilic) acid[46] for obtaining radicals XXXIV, or the preparation of neutral free radicals containing a radical-anionic nitro group, e.g. XXXV–XXXVII.

---

[40] A. T. Balaban, T. Boyle, and R. A. Y. Jones, unpublished data.

[41] J. P. Freeman, and J. J. Gannon, *J. Org. Chem.*, **34**, 194 (1969).

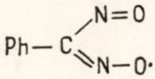
[42] J. G. Lawless and M. D. Hawley, *Analyt. Chem.*, **40**, 948 (1968).

[43] A. T. Balaban, N. Negoiţă and I. Pascaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 721 (1971),

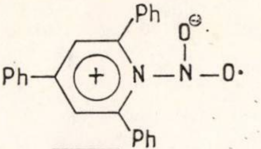
[44] R. H. Poirier, E. J. Kahler and F. Benington, *J. Org. Chem.*, **17**, 1437 ((1952).

[45] J. A. Weil, K. V. Sane and J. M. Kinkade, *J. Phys. Chem.*, **65**, 710 (1961).

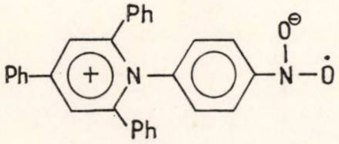
[46] J. P. Armand and R. M. Minvielle, *Compt. rend.*, **260**, 2512 (1965); J. P. Armand, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 1658.



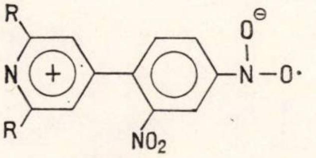
XXXIV



XXXV

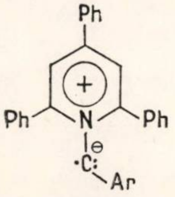


XXXVI

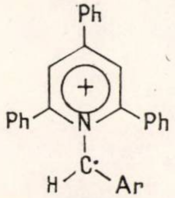


XXXVI

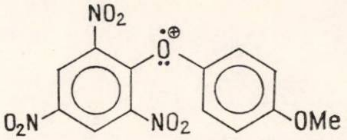
Some of the theoretical generalizations derived from the study of nitrogen free radicals might be applicable to carbon free radicals (e.g. XXXVIII or its conjugate acid XXXIX which is a radical-cation),



XXXVIII



XXXIX



XL

or to oxygen radical-cations, e.g. XL. Experiments for testing these assumptions are in progress.

Acknowledgement. Current co-operation with Dr. F. Bär (Institute of Organic Chemistry of the University, Marburg a.d. Lahn, Federal Republic of Germany), Dr. S. M. Shein (Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch of the Academy of Sciences, Novosibirsk, U.R.S.R.) and Prof. A. R. Katritzky, Dr. R. A. Y. Jones and Mr. T. Boyle (School of Chemical Sciences' University of East Anglia, Norwich, England) in investigating some properties of nitrogen free radicals is gratefully acknowledged.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 739–742 (1971)

HETEROCYCLIC ORGANOBORON COMPOUNDS. XIV[1].

BORON CHELATES WITH BIS(1,3-DIKETONES)

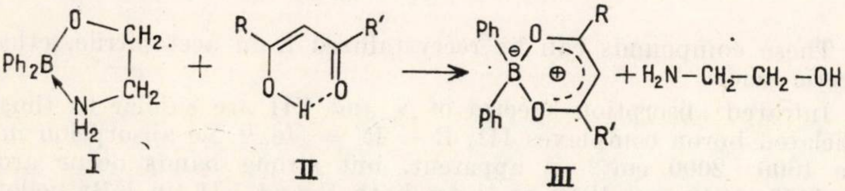
IOANA BALLY and A. T. BALABAN

Institute of Atomic Physics, P.O. Box 35, Bucharest

Received February 16, 1971

The reaction between β-aminoethyl diphenylborinate (I) and bis(1,3-diketones) was investigated. With 1,1,2,2-tetraacetylethane and 1,1,3,3-tetraacetylpropane, bichelated complexes V and VII, with fairly high thermal and hydrolytic stabilities, were obtained. 1,1,3,3-Tetrabenzoylpropane apparently decomposes yielding dibenzoylmethane which then affords III, R = R = Ph.

In previous parts of this series [2] it was shown that borinic esters like β-aminoethyl diphenylborinate (I, Flavognost) affords chelated compounds III with 1,3-diketones (II).



No report on boron chelates with bis(1,3-diketones) has appeared until now, as far as we are aware, despite the facts that boron is a pseudo-transitional metal [3] and that coordination polymers of these ligands with metallic ions such as Be, Zn, Cu (II) or Co (II) are known. [4-8] A recent review on bis(1,3-diketones) and their coordination polymers has appeared.[9]

---

[1] Part XII, A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv, M. Roman and E. Romaş, *Rev. Roumaine Chim.* **15**, 635 (1970); part XIII, E. Isfan, A. Barabaş, J. C. Hammel and J.A.S. Smith, *Tetrahedron*, **26**, 5057 (1970).

[2] I. Bally, A. Arsene, M. Băcescu-Roman and A. T. Balaban, *Tetrahedron Letters*, 3929 (1965).

[3] L. H. Toporcer, R. E. Dessy and S.I.E. Green, *Inorg. Chem.*, **4**, 1649 (1965).

[4] V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. M. Sladkov, E. E. Sheina and L. K. Luneva, *Vysokomol. Soedineniya*, **1**, 1765 (1959) and further papers.

[5] D. F. Martin, M. Shamma and W. C. Fernelius, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4891, 5851 (1958); D. F. Martin, W. C. Fernelius and M. Shamma, *ibid.*, **81**, 130, 1510 (1959).

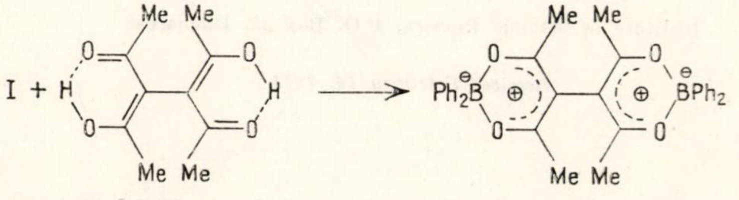
[6] W. C. Drinkard, D. Ross and J. Wiesner, *J. Org. Chem.* **26**, 619 (1961).

[7] L. J. Boucher and J. C. Bailar, *Inorg. Chem.*, **3**, 589 (1964).

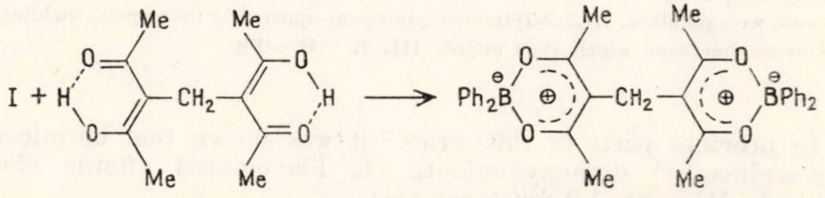
[8] J. S. Oh and J. C. Bailar, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1225 (1962).

We had described earlier polychelated boron compounds with polyhydroxyquinones, i.e. polychelating agents of a different type.[10]

We found that bis(1,3-diketones) IV and VI derived from acetylacetone react with two moles of I in ethanol on addition of concentrated sulfuric acid affording crystalline chelates V and VII.



IV V



VI VII

These compounds can be recrystallized from acetonitrile, ethanol, or acetic acid.

Infrared absorption spectra of V and VII are similar to those of unichelated boron complexes III, R = R′ = Me.[11] No absorption in the range 1600 – 2000 cm^{-1} is apparent, but strong bands occur around 1570, 1480, 1340 and 1210 cm^{-1} for both V and VII (in KBr pellet).

In the protonic magnetic resonance spectra of V and VII in $CDCl_3$, the methyl protons all apear as a single sharp peak at 8.19 (for V) and 8.24 τ (for VII) indicating equivalence of the four methyl protons and hence of the four oxygens and of the two chelate rings. The multiplet at τ 2.5 – 2.8 is due to the twenty phenyl protons. The protons of the methylene group in VII resonate at 6.80 τ.

Electronic absorption spectra of compounds III (R = R′ = Me), V and VII are presented in Table 1 for several solvents differing in their polarity. Here again, the similarity between the unichelated and the bichelated compounds is apparent, with one exception : the less pronoun-

---

[9] E. S. Krongauz and A. M. Berlin, *Uspekhi Khim.*, **38**, 1479 (1969).

[10] I. Bally, A. Arsene, M. Paraschiv, E. Romaş and A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1409 (1966).

[11] A. T. Balaban, C. N. Renţea, M. Mocanu-Paraschiv and E. Romaş, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 849 (1965).

Table 1

Electronic absorption spectra of boron chelates in various solvents; λ_{max} (ε_{max}); *s* denotes shoulder

Solvent Compound	CH_3CN	$C_2H_4Cl_2$	$CHCl_3$	Dioxan	C_6H_{12}
VII	255 334	251 s (4,100) 336 (9,200)	— 336	— 337	263 334
V	253 332	— — 335 (6,900)	— 334	— 337	— 336
III R=R′=Me	259 315	— 323 (4,800)	— 319	— 321	255 s 324

ced solvatochromy of the bichelated complexes. This can be rationalized in terms of the smaller dipole moment to be expected for these complexes V and VII than for III. The similar IR and UV spectra of uni- (III) and bichelated compounds (V and VII) are an indication that the two chelate rings in the latter compounds do not interact electronically, since for steric reasons they are not coplanar.

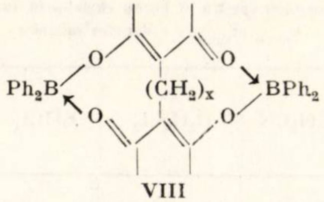
Compounds V and VII are stable to the atmosphere, and are unchanged after refluxing in water for one hour. By contrast, III, R = R′ = Me is partly hydrolyzed by this treatment. The thermal stability of V and VII, with relatively high melting points, was investigated by thermogravimetric analysis in air. Whereas III, R = R′ = Me decomposes endothermally at temperatures above 90°, compounds V and VII decompose exothermally only above 200° (215° for V, 250° for VII).

No complex could be obtained from 1,1,2,2-tetrabenzoylethane and I (a bichelate complex would have been related to V with Ph instead of Me groups).

1,1,3,3-Tetrabenzoylpropane reacts differently with I : on refluxing in ethanol-benzene for 9 hours, evaporating the solvent and chromatographing the residue from benzene on an alumina column, a product identical to III, R = R′ = Ph was obtained. Thus, tetrabenzoylpropane apparently splits into dibenzoylmethane which is trapped by I, and into 1,1-dibenzoylethylene.

This different behaviour of bis(1,3-diketones) with methyl *versus* phenyl groups can be correlated either with their different enolization tendencies, or with their different steric requirements.

Structures like VIII for the bichelated compounds, with condensed seven-membered or larger rings, are improbable.



VIII

EXPERIMENTAL

Preparation of V. Flavognost (I) (1.7 g) and 1.5 g 1,1,2,2-tetraacetylethane [12] in 50 ml ethanol were treated with 8 ml conc. sulfuric acid, gradually added. The precipitate formed was filtered off and recrystallized from ethanol, m. p. 210—211°. *Found* : C, 77.60 ; H, 6.13 ; B, 4.11. $C_{34}H_{32}B_2O_4$ requires : C, 77.80 ; H, 5.80 ; B, 4.37%.

Preparation of VII. Analogously from one mole 1,1,3,3-tetraacetylpropane [13] and two moles of I, compound VII was obtained, m.p. 274—275° (from acetonitrile). *Found* : C, 78.69 ; H, 6.34 ; $C_{35}H_{34}B_2O_4$ requires : C, 77.81 ; H, 6.34%.

Reaction between and 1,1,3,3-tetrabenzoylpropane. On refluxing diarylborinic esters with 1,1,2,2-tetrabenzoylpropane in benzene-ethanol solution for 10 hours, bright yellow crystals were obtained ; they were identified as monocyclic products derived form diarylborinic esters and β-diketones. Thus 1,1,2,2-tetrabenzoylpropane and I afford the same chelate III, R = R′ = Ph, as that prepared from dibenzoylmethane and I. *Found* : C, 83.05 ; H, 5.94 ; $C_{27}H_{21}BO_2$ requires C, 83.52, H, 5.45%.

---

[12] R. G. Charles, *Org. Synth.*, **39**, 61 (1959).

[13] T. R. Patterson, F. J. Pavlik, A. A. Baldoni and R. L. Frank, *J. Amer.Chem. Soc.*, **81**, 4217 (1959).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 5, 743–749 (1971)

ACRIDONE. XL*

SYNTHESIS OF SOME 1,2,3-TRIMETHOXYACRIDONES

MARIA IONESCU and M. VLASSA

Institute of Chemistry, Cluj
str. Donath 65–103

Received November 24, 1970

A new route for the synthesis of the acridone alkaloids 1,2,3-trimethoxy-N-methylacridone and 1-hydroxy-2,3-dimethoxyacridone(xanthoxoline) is described. Some thio-analogues of these alkaloids are prepared.

Some of the acridone alkaloids have very important physiological actions as antitumoral,[1] spasmolytic,[2] estrogenic[3] or blocking agents of the sympathetic vegetative nervous system.[4]

No data referring to the biological activity of 1-hydroxy-2,3-dimethoxyacridone (xanthoxoline) and of 1,2,3-trimethoxy-N-methylacridone, alkaloids isolated from *Evodia xanthoxyloides* F. Muell.[5] and *Evodia alata* F. Muell.[6] respectively are available so far.

The methods for the synthesis of these alkaloids are using either the condensation of anthranilic acid with 3,4,5-trimethoxyiodobenzene[7] or of *o*-aminobenzaldehyde with 1,2,3,5-tetrahydroxybenzene.[8]

In order to investigate the biological activities of these alkaloids and of their thio-analogues, we found necessary to elaborate an easier way to obtain them. The 1,2,3-trimethoxyacridone is a very important intermediate, that enables the preparation of all these derivatives. The condensation of the 3,4,5-trimethoxyaniline with *o*-chlorobenzoic acid, followed by the cyclization of the 3,4,5-trimethoxydiphenylamine-2′-carboxylic acid, thus obtained, yielded 1,2,3-trimethoxyacridone.

---

* Part XXXIX: M. Ionescu and I. Hopîrtean, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, (in press).

[1] G. H. Svoboda, G. A. Poore, P. J. Simpson and G. B. Boder, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 758 (1966).

[2] I. Novak, G. Buzas, E. Minker, M. Koltai and K. Szendrei, *Acta Pharm. Hung.*, **37**, 130 (1967).

[3] G. H. Svoboda, *Lloyda*, **29**, 206 (1966).

[4] M. Ionescu and I. Mester, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 789 (1969).

[5] G. K. Hughes and K. G. Neill, *Austral. J. Sci. Res.*, **A2**, 429 (1949).

[6] R. J. Gell, G. K. Hughes and E. Ritchie, *Austral. J. Chem.*, **8**, 114 (1955).

[7] G. K. Hughes, K. G. Neill and E. Ritchie, *Austral. J. Sci. Res.*, **A3**, 497 (1950).

[8] G. K. Hughes and E. Ritchie, *Austral. J. Sci. Res.*, **A4**, 423 (1951).

Gallic acid, methylated with dimethyl sulfate in alkaline medium,[9] was used as starting material for obtaining 3,4,5-trimethoxyaniline (I). The trimethylgallic acid was transformed by a decarboxylating nitration[7] into 3,4,5-trimethoxynitrobenzene, which in turn was reduced with sodium sulfide to the corresponding aniline.

The condensation of 3,4,5-trimethoxyaniline (I) with *o*-chlorobenzoic acid (II) was performed by boiling in *n*-amyl alcohol, in the presence of copper bronze and anhydrous potassium carbonate. Finally 1,2,3-trimethoxyacridone (IV) was obtained, in good yield, by cyclization of 3,4,5-trimethoxydiphenylamine-2'-carboxylic acid (III) in polyphosphoric acid (see scheme).

The hydrochloride of this acridone was partially demethoxylated by heating, using Cannon's method,[10] thus giving 1-hydroxy-2,3-dimethoxyacridone (VI) in 80% yield.

1,2,3-Trimethoxythioacridone (X), was obtained from 1,2,3-trimethoxy-9-chloroacridine (VIII) with sodium sulfide. The 1,2,3-trimethoxy-9-chloroacridine (VIII) was prepared by heating either 3,4,5-trimethoxydiphenylamine-2'-carboxylic acid (III) or 1,2,3-trimethoxyacridone (IV) with phosphorus oxychloride.

It is well known that the methyl iodide reacts differently with acridones and thioacridones in alkaline medium. Thus, starting with 1,2,3-trimethoxyacridone (IV) 1,2,3-trimethoxy-N-methylacridone (VII) is obtained, due to the fact that structure V makes a minor contribution to the resonance hybrid of acridone[11] (see scheme). On the contrary, owing to the thion-thiol tautomerism, thioacridones react in alkaline medium like thiol anion,[12] so that the action of methyl iodide upon 1,2,3-trimethoxythioacridone (X) gives 1,2,3-trimethoxy-9-thiomethylacridine (XII). 1,2,3-Trimethoxyacridone (IV) existing practically only as the keto-form IV, the 9-OCH_3 analogue (IX) of compound XII could be obtained by the action of sodium methoxyde on 1,2,3-trimethoxy-9-chloroacridine (VIII).

The hydrolysis of the methoxy group in position 1 occurred when 1,2,3-trimethoxythioacridone hydrochloride was heated to 140—150°. 1-Hydroxy-2,3-dimethoxythioacridone (XI) was thus obtained, as described before for 1,2,3-trimethoxyacridone hydrochloride. Ferric chloride gave a dark green coloration with hydroxylic group of xanthoxoline,[10] but with 1-hydroxy-2,3-dimethoxythioacridone a dark red coloration appeared.

The IR absorption spectra of the compounds support their structures (see experimental). In the IR spectrum of 1-hydroxy-2,3-dimethoxythioacridone (XI) a broad band was observed at 2532 cm^{-1}. Also in the spectrum of 1-hydroxy-2,3-dimethoxyacridone (VI) a weak band

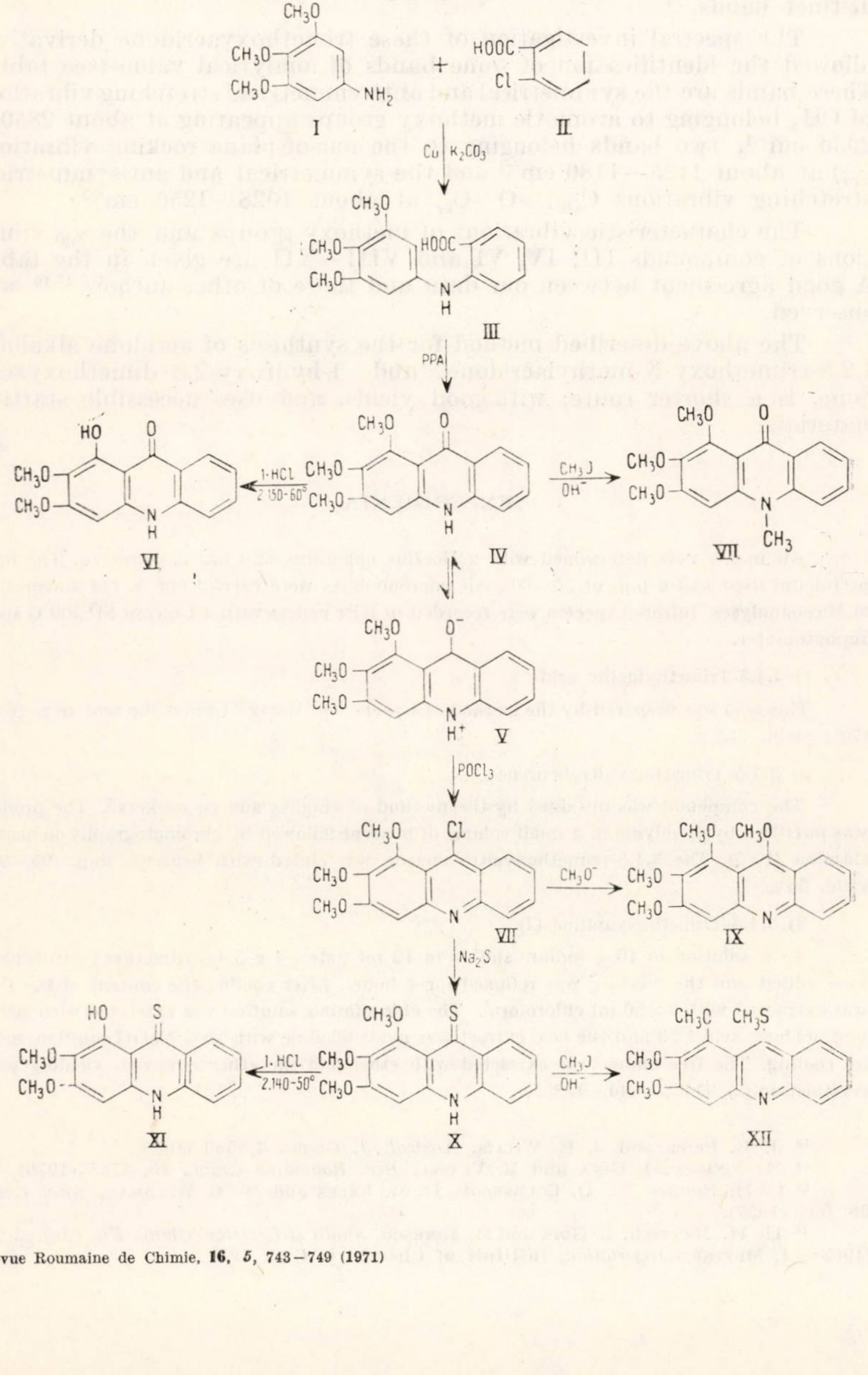
---

[9] C. Graebe and E. Martz, *Liebigs Ann. Chem.*, **340**, 213 (1905).

[10] J. R. Cannon, G. K. Hughes, K. G. Neill and E. Ritchie, *Austral. J. Sci. Res.*, **A5**, 406 (1952).

[11] A. Albert, "The Acridines", 2nd. ed., Edward Arnold Ltd., London, 1966, Chap. 17.

[12] M. Ionescu, I. Goia and H. H. Mantsch, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **1**, 95 (1962).


Scheme I
CH3O
CH3O
CH3O
NH2
HOOC
Cl
I
II
Cu K2CO3
III
PPA
HOOC
H
HO
O
CH3O
1-HCl
2.150–60°
N
H
VI
IV
CH3J
OH⁻
VII
CH3
O⁻
H⁺
V
POCl3
Cl
VIII
CH3O⁻
IX
Na2S
S
1-HCl
2.140–50°
XI
X
CH3S
XII

was identified at 2680 cm^{-1}. These bands were tentatively assigned to the vibrations of the chelatized hydroxy groups.[13] Due to molecular associations, the ν_{NH} vibrations appear as multiplets consisting of several distinct bands.[14]

The spectral investigation of these trimethoxyacridone derivatives allowed the identification of some bands of analytical value (see table). These bands are the symmetrical and antisymmetrical stretching vibrations of CH_3 belonging to aromatic methoxy groups appearing at about 2850—2950 cm^{-1}, two bands belonging to the out-of-plane rocking vibrations (γ_r) at about 1125—1180 cm^{-1} and the symmetrical and antisymmetrical stretching vibrations $C_{alk}-O-C_{ar}$ at about 1028—1250 cm^{-1}.

The characteristic vibrations of methoxy groups and the ν_{CC} vibrations of compounds III, IV, VI and VIII—XII are given in the table. A good agreement between our data and those of other authors[15,16] was observed.

The above described method for the synthesis of acridone alkaloids 1,2,3-trimethoxy-N-methylacridone and 1-hydroxy-2,3-dimethoxyacridone, is a shorter route, with good yields, and uses accessible starting materials.

EXPERIMENTAL

All m.p.'s were determined with a Boetius apparatus and are uncorrected. The light petroleum used had a b.p. of 30—60°. All microanalyses were carried out in our Laboratory of Microanalyses. Infrared spectra were recorded in KBr pellets with a Unicam SP 200 G spectrophotometer.

1) 3,4,5-Trimethylgallic acid

This acid was prepared by the method of Graebe and Martz[9] from gallic acid, m.p. 167—170°; yield, 71.2%.

2) 3,4,5-Trimethoxynitrobenzene

The compound was obtained by the method of Hughes and co-workers.[7] The product was putrified by dissolving in a small volume of benzene followed by chromatography on neutral alumina (1 : 5). The 3,4,5-trimethoxynitrobenzene was eluted with benzene, m.p., 95—97°; yield, 66%.

3) 3,4,5-Trimethoxyaniline (I)

To a solution of 10 g sodium sulfide in 12 ml water, 4 g 3,4,5-trimethoxynitrobenzene were added and the mixture was refluxed for 4 hours. After cooling the content of the flask was extracted with 3 × 50 ml chloroform. The chloroformic solution was extracted with 200 ml hydrochloric acid 1 : 3 and the acid extract was made alkaline with 20% NaOH solution, under ice cooling. The free amine was extracted with ether and the ether removed, yielding white crystals, m.p., 114°; yield, 97%.

---

[13] J. R. PRICE and J. B. WILLIS, *Austral. J. Chem.*, **4**, 589 (1959).

[14] M. IONESCU, I. GOIA and M. VLASSA, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1785 (1970).

[15] L. H. BRIGGS, L. D. COLEBROOK, H. M. FALES and W. C. WILDMAN, *Anal. Chem.*, **29**, 904 (1957).

[16] H. H. MANTSCH, I. GOIA and M. IONESCU, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **2**, 281 (1963); I. MESTER, *Dissertation*, Institute of Chemistry, Cluj, 1970.

Table 1

Characteristic vibrations of the methoxy groups and ν_{CC} vibrations of some acridone derivatives

Compound	C–H vibrations from CH_3–OAr				C–O–C vibrations		ν_{CC} vibrations cm^{-1}			
	ν_{as} cm^{-1}	ν_s cm^{-1}	γ_r cm^{-1}	γ_r cm^{-1}	ν_{as} cm^{-1}	ν_s cm^{-1}				
3,4,5-Trimethoxydiphenylamine-2′-carboxylic acid (III)	2950	2840	1162	1135	1250	1010	—			
1,2,3-Trimethoxyacridone (IV)	2942	2841	1200	1145	1255	1008	1608	1570	1530	1482
1-Hydroxy-2,3-dimethoxy-acridone (VI)	2938	2828	1195	1120	1260	1022	1602	1562	1540	1482
1-Hydroxy-2,3-dimethoxy-thioacridone (XI)	2932	2832	1175	1148 1109	1260	1030	1590	1540	1520	1485
1,2,3-Trimethoxythio-acridone (X)	2939	2833	1160	1135	1260	1010	1620	1580	1510	1475
1,2,3-Trimethoxy-9-chloro-acridine (VIII)	2942	2845	1158	1141 1105	1240	1002	1610	1550	1526	1460
1,2,3,9-Tetramethoxy-acridine (IX)	2940	2840	1169	1140 1092	1240	1010	1612	1560	1530	1475
1,2,3-Trimethoxy-9-thio-methylacridine (XII)	2939	2838	1162	1139	1230	1012	1610	1600	1540	1485
Vibrations of aromatic methoxy groups reported by Briggs *et al.*[15]	2976– 2941	2857– 2833	1192– 1175	1148 1079	1271– 1242	1042– 1000	—	—	—	—
CC vibrations of acridone[16]	—	—	—	—	—	—	1599	1568	1532	1475

4) 3,4,5-Trimethoxydiphenylamine-2′-carboxilic acid (III)

A mixture of 25 g 3,4,5-trimethoxyaniline, 24 g *o*-chlorbenzoic acid, 24 g anhydrous, well powdered potassium carbonate, 0.5 g copper bronze and 150 ml *n*-amyl alcohol was refluxed for 40 minutes. Then the mixture was steam-distilled to remove the *n*-amyl alcohol, and the aqueous solution treated with charcoal and filtered. The filtrate was acidified with concentrate hydrochloric acid when an oily precipitate was obtained, which solidified overnight. The collected precipitate dissolved in ether was extracted with HCl 1 : 40, in order to remove the coloured by-products, until the acid solution became colouress. The ether solution was washed with water, dried on Na_2SO_4 sicc., the ether removed and the residue was twice recrystallized from dichloromethane (or dichloroethane)-light petroleum; on refrigeration overnight white needles were obtained, m.p., 163—164°; yield, 26.4% (10 g); IR : 1680 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 3320 cm^{-1} (ν_{NH}).

5) 1,2,3-Trimethoxyacridone (IV)

To 20 ml freshly prepared PPA (according to Uhlig[17]), 1.5 g of fine powdered 3,4,5-trimethoxydiphenylamine-2′-carboxylic acid was added, and the mixture heated 3 hours on the steam bath. After cooling the mixture was poured into 100 ml water and basified with concentrate ammonia. The precipitate was collected, dissolved in a small volume of chloroform and chromatographed on neutral alumina (original Merck), the 1,2,3,-trimethoxyacridone was eluted with chloroform. The chloroform evaporated and the product recrystallized from benzene-light petroleum; pale cream needles, m.p., 207—208°; yield, 67.54%; IR: 1635 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 3140, 3180 and 3260 cm^{-1} (ν_{NH}).

6) 1,2,3-Trimethoxy-N-methylacridone (VII)

A mixture of 0.2 g 1,2,3-trimethoxyacridone and 0.3 g well powdered potassium hydroxide was dissolved in 50 ml boiling dry acetone and heated under reflux for 15 min; 5 ml methyl iodide in 10 ml acetone was added and the refluxing continued for other 15 minutes. Then the acetone was distilled, and the residue treated with 25 ml water and 50 ml chloroform. The chloroform solution was shaken successively with water, 1% acetic acid solution, water, 3% sodium hydroxide, water, dried on sodium sulfate and finally the chloroform removed. The product was recrystallized from benzene-light petroleum; yellow crystals, m.p., 169—171°; yield, 71.3%

7) 1-Hydroxy-2,3-dimethoxyacridone (VI)

This derivative was prepared by the method of Cannon and co-workers[10] from 1,2,3-trimethoxyacridone obtained by the above method. The substance showed the same curious double m.p. (254—256°, then the melt resolidified and melted again at 265—267°) as did natural and synthetic[10] xanthoxoline; yield, 80%; IR : 1650 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 3160 and 3260 cm^{-1} (ν_{NH}).

8) 1,2,3-Trimethoxy-9-chloroacridine (VIII)

This substance was prepared by two methods:

a) that of Cannon and co-workers,[10] recrystallized from aqueous dioxane, yield, 96%;

b) to 0.1 g 1,2,3-trimethoxyacridone 1.8 ml phosphorus oxychloride was added and the mixture was refluxed on an oil bath at 140° for 3 hours. The excess phosphorus oxychloride was removed on the water bath under reduced pressure and the red syrup poured into a mixture of ice (75 g), ammonia (25 ml) and chloroform (50 ml) under vigorous stirring. The chloroform layer separated, was dried with sodium sulfate, evaporated and the residue recrystallized from aqueous dioxane when yellow needles were obtained, m.p., 146—147°; yield, 61%.

9) 1,2,3-Trimethoxythioacridone (X)

1,2,3-Trimethoxy-9-chloroacridine (0.5 g) in 15 ml ethanol with 2.5 g sodium sulfide was being boiled for 1 hour. The hot solution was filtered, acidulated with HCl 1 : 1 to pH 5.0— 5.5, after cooling with ice, and the red precipitate recrystallized from aqueous pyridine, dark red needles, m.p , 189—191°; yield, 51 %; IR : 1228 cm^{-1} ($\nu_{C=S}$), 3170, 3280 cm^{-1} (ν_{NH}); Found : C, 67.35; H, 5.19; Calcd. : for $C_{17}H_{17}O_3NS$ (Mw. 315); C, 67.33; H, 5.26.

---

[17] F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).

10) 1,2,3-Trimethoxy-9-thiomethylacridine (XII)

1,2,3-Trimethoxythioacridone (0.2 g) was dissolved by gentle heating in a mixture of 2 ml methanol and 6 ml 2N sodium hydroxide, then treated with 0.6 ml methyl iodide and shaken for 15 minutes, when the initial dark red solution turns yellow. After cooling the orange precipitate was filtered, washed and recrystallized from aqueous acetone, m.p., 104—105°; yield, 87 %; IR : 1322 cm^{-1} (ν_{SCH_3}); Found : C, 64.75; H5.38; Calcd. : for $C_{17}H_{17}O_3NS$ (Mw. 315); C, 64.73; H, 5.39.

11) 1-Hydroxy-2,3-dimethoxythioacridone (XI)

1,2,3-Trimethoxythioacridone (0.1 g) was dissolved in 3 ml boiling acetone and 0.5 ml concentrate HCl was added; the obtained yellow precipitate was collected and washed with acetone. After drying the precipitate was heated to 140—150° for 20 minutes and the residue was recrystallized twice from aqueous pyridine when light red needels were obtained, m.p., 251—253°; yield, 58 %; IR : 1230 cm^{-1} ($\nu_{C=S}$), 3168, 3200 and 3250 cm^{-1} (ν_{NH}); Found : C, 62.75; H, 4.52; Calcd. : for $C_{15}H_{13}O_3NS$ (Mw. 287); C, 62.70; H, 4.56.

12) 1,2,3,9-Tetramethoxyacridine (IX)

1,2,3-Trimethoxy-9-chloroacridine (0.2 g) was refluxed on an oil bath at 100° for 2 hours, with 4 ml absolute methanol in which 0.1 g sodium had been dissolved. The mixture was cooled, filtered from salt and the methanol was evaporated *in vacuo*. The oily residue was taken up in anhydrous benzene, and the benzene was distilled off *in vacuo*, until the residue was partially solidified. Cold benzene was added to this residue and then it was filtered. The benzene solution was distilled *in vacuo* again, the oily residue was taken up in hexane at room temperature, filtered and the hexane removed *in vacuo*. To this residue light petroleum was added, filtered, the solvent removed *in vacuo* and the solid residue was recrystallized from light petroleum (if the residue is oily it will be kept in a refrigerator for 2—3 days); light yellow needles were thus obtained, m.p., 72—74°; yield, 52.6 %; Found : C, 68.60; H, 5.80; Calcd. : for $C_{17}H_{17}O_4N$ (Mw. 299); C, 68.22; H, 5.68.

Note added in proof. P. I. Krueger (Tetrahedron **26**, 4753 (1970)) and R.A. Nyquist (Spectrochim. Acta **19**, 1655 (1963)) studying the intramolecular hydrogen bonding in *o*-aminophenol, *o*-aminothiophenol and 2-methoxyphenol, 2-methylthiophenol respectively, observed a much stronger hydrogen bonding when the sulfur atom was involved. This fact was explained by a steric effect due to the higher volume of the sulfur atom.

We also observed that hydrogen bonding is stronger in the 1-hydroxy-2,3-dimethoxythioacridone than in the 1-hydroxy-2,3-dimethoxyacridone, a fact which can be explained by the same steric effect of the sulfur atom towards the OH group from the *peri* position.

In the IR spectrum of the natural alkaloid arborinine (compound kindly supplied by Prof. Dr. E. Ritchie, Sydney) the OH chelated vibration is to be found at 2620 cm^{-1}. We can conclude that, owing to the hydrogen bonding, the OH vibrations from 1-hydroxyacridone appear in this region.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 5, 751–757 (1971)

PEPTIDES. X*

SOME GLUTAMIC TRIPEPTIDES RELATED TO THE NATURAL PRODUCTS

C. DAICOVICIU **, A. BALOG, D. BREAZU, LUCIA BEU and F. GÖNCZY
Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj, str. Fabricii 126

Received November 30, 1970

Some tripeptides were built up from two molecules of glutamic acid and one of alanine, using the dicyclohexylammonium salt of the γ-benzyl-L-glutamate N protected by β-dicarbonyl compounds. Tripeptides with C-terminal glutamic acid group were prepared from γ-benzyl-L-glutamic phenacyl ester hydrobromide, obtained similarly from the dicyclohexylammonium salt.

Some glutamic tripeptides such as eisenine and pelvetine are usually occurring in nature. [1] To the same class belongs also the alazopeptine, [2] a tripeptide containing two molecules of DON (6-diazo-5-oxo-norleucine) and one of L-alanine, as proved by the oxidative degradation followed by acidic hydrolysis, which afford two molecules of L-glutamic acid and one of L-alanine. In the present paper we report our investigations concerning the syntheses of the three possible sequences, namely : -DON-DON-Ala-, -DON-Ala-DON-, and -Ala-DON-DON-, in their protected form s.

We have used the γ-benzyl ester of the L-glutamic acid [3] as the starting material for the syntheses of the above tripeptides. We have firstly transformed this compound into the dicyclohexylammonium salts of its enamine derivatives. [4] The γ-benzyl ester in this form was then used for the syntheses of dipeptides, according to the method of mixed anhydrides. The dipeptide derivatives obtained can easily be deprotected in acidic medium in very mild conditions, and the corresponding hydrochlorides or hydrobromides isolated.

---

* Part IX. A. Balog, E. Vargha, D. Breazu, L. Beu, and F. Gönczy, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1405 (1970).

** Oncological Institute, Cluj.

[1] E. Schröder and K. Lübke, "The Peptides", vol. 2, Academic Press, New York and London, 1966, pp. 266–267.

[2] Kh. Zepf and Ch. Zepf, "Fortschritte der Arzneimittelforschung", Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart, 1961, pp. 460–461.

[3] S. Guttmann and R. Boissonnas, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1852 (1958).

[4] A. Balog, D. Breazu, E. Vargha, F. Gönczy and L. Beu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1389 (1970).

In the few cases where we were unable to isolate the hydrochlorides or hydrobromides, respectively, the intermediates were used as such for the syntheses of the corresponding tripeptides.

Treatment of the dicyclohexyl-ammonium salts of the enamine derivatives of the γ-benzyl esters of L-glutamic acid with bromoacetophenone led to the corresponding α-phenacyl esters. The γ-benzyl-α-phenacyl ester of the L-glutamic acid protected by an acetoacetic group could not be isolated as such, although, after the cleavage of the protecting group, the hydrobromide of the mixed ester was easily obtained. We believe this latter compound, to be of a particular interest; very soon it will certainly be generally used in the peptide syntheses, because it offers a possibility of building up peptide chains in both directions, due to the easily and selectively removable phenacyl group. [5]

The following tripeptides were then prepared :

AE-Glu(OBzl)-Glu(OBzl)-Ala-OPAc

AE-Ala-Glu(OBzl)-Glu(OBzl)-OPAc

For-Glu(OBzl)-Ala-Glu(OBzl)-OPAc

The intermediary dipeptides occurring in the syntheses of the first two from the above three tripeptides could be isolated and characterized as the corresponding hydrochlorides and hydrobromides, respectively. Condensation of these intermediates with the dicyclohexylammonium salts of the γ-benzyl ester of L-glutamic acid and L-alanine, protected by the acetoacetic group led to the expected, easily isolable, tripeptides using the method of mixed anhydrides. On the contrary, the acidic cleavage of the protecting group from the dipeptide of the form AE-Ala-Glu(OBzl)-OPAc did not afford a crystalline hydrochloride or hydrobromide; on the other hand, its condensation with AE-Glu(OBzl)-OH. .DCHA has not led to a crystalline product. However, if the condensation was carried out with For-Glu(OBzl)-OH, using dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) as the condensing agent, we succeeded in isolating in crystalline form the expected tripeptide.

The following related tripeptides were analogously prepared :

For-Glu(OBzl)-Glu(OBzl)-Ala-OPAc, and

For-Glu(OBzl)-Glu(OBzl)-Ala-OMe

All the above tripeptides are offering an access to the synthetical analogous of the alazopeptine, namely to its three possible sequence isomers.

EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected. The optical rotations were determined on a Metra 400/a Praha polarimeter in a 2 dm tube at 20–24° in methanol, unless otherwise recorded. Before analysis the compounds were dried at 65°/10 Torr over phosphoric oxide.

---

[5] G. C. Stelakatos, A. Paganou and L. Zervas, *J. Chem. Soc.* (C), **1966**, 1191.

γ-*Benzyl-L-glutamic phenacyl ester hydrobromide* (*I*)

A mixture of AE-Glu(OBzl)$-$OH.DCHA [4] (15.9 g, 30 mmole) and phenacyl bromide (6 g, 30 mmole) in dry acetone (250 ml) was allowed to stand overnight at room temperature, and next day it was refluxed for 3 hours. The deposited crystals of dicyclohexylamine hydrobromide were separated by filtration from the cooled reaction mixture, and one third of the solvent was evaporated at reduced pressure. The residue was treated with hydrobromic acid-acetic acid of 30 % (7.5 ml) until a pH value of 2.5$-$3 was reached. After a short time 8.5 g (65 %) white needles, with m.p. 124$-$125° deposited. Recrystallization from ethanol-ethyl acetate afforded the pure hydrobromide (I), m.p. 128$-$129° ;$/\alpha/_D^{22}$: +26.5 (c : 1).

Anal. $C_{20}H_{22}BrNO_5$ (426.3) ; *Calcd.* : C, 55.06 ; H, 5.08 ; N, 3.21 ; Br, 18.3 % ;
Found : C, 54.90 ; H, 5.32 ; N, 3.00 ; Br, 18.2 %.

N-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-γ-benzyl-glutamyl-L-alanine methyl ester (*II*)

AE-L-Glu(OBzl)$-$OH.DCHA (26.5 g, 50 mmole) in tetrahydrofurane (100 ml) was cooled to $-10°$ and treated with N-methylmorpholine (2 drops). The mixture was stirred and ethyl chloroformate was added (5 ml, 50 mmole). After 15′ the separated dicyclohexylamine hydrochloride was filtered off, and the precipitate washed three times with tetrahydrofurane (25 ml). The united filtrate was introduced in a cooled solution of alanine methyl ester, obtained from alanine methyl ester hydrochloride (7 g, 5 mmole) and triethylamine (7 ml, 50 mmole), in dichloromethane (50 ml). The mixture was allowed to stand 1 hour at $-10°$, then three hours at room temperature. The main part of the solvent mixture was removed at reduced pressure below 35°, the residue was then treated with a saturated sodium hydrogen carbonate solution (100 ml) and the distillation was carried on until all organic solvents were eliminated. The crystalline residue was collected by filtration, triturated with ether and dried at 35$-$40°. Yield, 15.5 g ; m.p. 84$-$87° ; recrystallized from benzene-ether (1 : 3) : 9.1 g (42 %) ; m.p. 93$-$94° ; $/\alpha/_D$: +27° (c : 1).

Anal. $C_{22}H_{30}N_2O_7$ (434.5) ; *Calcd.* : C, 60.72 ; H, 6.96 ; N, 6.44 % ;
Found : C, 60.90 ; H, 7.40 ; N, 6.23 %.

N-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-γ-benzyl-glutamyl-L-alanine phenacyl ester (*III*)

Mixed anhydride was prepared from AE-L-Glu(OBzl)$-$OH.DCHA (5.3 g, 10 mmole) and benzoyl chloride (1.2 ml, 10 mmole) in tetrahydrofurane (50 ml). The solution was treated with a solution of L-alanine phenacyl ester in dichloromethane (50 ml) prepared from L-alanine phenacyl ester hydrobromide (2.9 g, 10 mmole) and triethylamine (1.4 ml, 10 mmole). The reaction mixture was worked up as described for (II). Yield, 4.5 g (85 %) ; recrystallized from ethanol : m.p. 114$-$115° ; $/\alpha/_D$: +54.4° (c : 1, dioxane).

Anal. $C_{29}H_{34}N_2O_8$ (538.6) *Calcd.* : C, 64.67 ; H, 6.36 ; N, 5.20 % ;
Found : C, 64.75 ; H, 6.70 ; N, 5.44 %.

N-formyl-γ-benzyl-L-glutamyl-L-alanine methyl ester (IV)

L-alanine methyl ester hydrochloride (6.2 g, 44 mmole) was suspended in acetonitrile (70 ml), cooled below 0°, and then treated under vigorous stirring with triethylamine (6.2 ml, 44 mmole). The mixture was stirred for other 30 minutes at 0° and the separated triethylamine hydrochloride was filtered off. This solution of L-alanine methyl ester was introduced into a suspension of N-formyl-γ-benzyl-L-glutamic acid [6] (10.6 g, 40 mmole) in acetonitrile (250 ml) cooled below −5°. The obtained mixture was treated with DCCI (9 g, 44 mmole) and stirred for one more hour at −5°. The reaction mixture was kept in a refrigerator for 12 hours. The N,N′-dicyclohexyl carbamide was filtered off, the filtrate evaporated to dryness; the residue was triturated with a saturated solution of sodium hydrogen carbonate and then filtered off. The crystalline dipeptide was recrystallized from ethyl acetate – light petroleum (1 : 2) and then from aqueous methanol to yield 7.2 g (51 %) dipeptide IV; m.p. 96–98°; $[\alpha]_{D}^{23}$: −23° (c : 3).

Anal. $C_{17}H_{22}N_2O_6$ (350.4) : *Calcd.* : C, 58.25; H, 6.33; N, 8.00 %;
Found : C, 58.16; H, 6.46; N, 8.18 %.

It was prepared in a similar manner to (IV) the *N-Formyl-γ-benzyl-L-glutamyl-L-phenylalanine Methyl Ester*. Yield, 54 %; m.p. 100–102° (aqueous methanol); $[\alpha]_{D}^{23}$: −15.8° (c : 2).
Anal. $C_{23}H_{26}N_2O_6$ (426.5) *Calcd.* : C, 64.77; H, 6.15; N, 6.57 %;
Found : C, 64.91; H, 6.58; N, 6.90 %.

γ-Benzyl-L-glutamyl-L-alanine phenacyl ester hydrochloride (V)

N-(1-ethoxycarbonyl propen-2-yl)-γ-benzyl-L-glutamyl-L-alanine phenacyl ester (1.4 g, 2.6 mmole) suspended in absolute ethanol (15 ml) was treated at room temperature with ethanolic HCl of 13 % to bring the pH to 2.5–3. The solvent was evaporated in a desiccator under reduced pressure and the crystalline solid recrystallized from ethanol-ethyl acetate. Yield, 1 g (80 %); m.p. 142–143°; $[\alpha]_{D}^{21}$: −23.4° (c : 1).
Anal. $C_{23}H_{27}ClN_2O_5$ (462.9) : *Calcd.* : C, 59.68; H, 5.88; N, 6.06; Cl, 7,66 %;
Found : C, 59.11; H, 6.43; N, 6.44; Cl, 7.20 %.

N-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-γ-benzyl-L-glutamyl-γ-benzyl-L-glutamic phenacyl ester (VI)

Mixed anhydride was prepared from the AE-Glu(OBzl)-OH.DCHA (2.65 g, 5 mmole), and ethyl chloroformate (0.5 ml, 5 mmole) according to the method given for (II), and treated with γ-benzyl-L-glutamic phenacyl ester obtained from (I) (2.2 g, 5 mmole) and triethylamine (0.7 ml, 5 mmole) in dichloromethane (25 ml) according to the method given for (II). After recrystallization from ethanol : 1.7 g (50 %); m.p. 105–106°; $[\alpha]_{D}^{24}$: +19 (c : 1).
Anal. $C_{38}H_{42}N_2O_{10}$ (686.8) *Calcd.* : C, 66.46; H, 6.16; N, 4.08 %;
Found : C, 66.26; H, 6.59; N, 4.45 %.

γ-Benzyl-L-glutamyl-γ-benzyl-L-glutamic phenacyl ester hydrobromide (VII)

The compound (VI) (2 g, 3 mmole) was suspended in ethyl acetate (20 ml) and adjusted to pH 2.5–3 by a solution of hydrobromic acid of 30 % in acetic acid. The solvent was evaporated under reduced pressure, the residue was dissolved in hot ethanol. The solution was boiled

---

[6] P. LEFRANCIER and E. BRICAS, *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 3668.

with decolorizing carbon, filtered off and diluted with ethyl acetate. After standing for 12 hours in a refrigerator: 1.2 g (67%); m.p. 102–104°; $/\alpha/_{D}^{21}$: $-3.2°$ (c: 2).
Anal. $C_{32}H_{35}BrN_2O_8.H_2O$ (673.6) *Calcd.*: C, 56.46; H, 5.62; N, 4.15; Br, 11.8%;
Found: C, 57.21; H, 5.62; N, 4.24; Br, 11.5%.
H_2O *calcd.*: 2.67; *found* (K. Fischer): 3.0%.

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-alanyl-γ-benzyl-L-glutamic phenacyl ester (VIII)

The compound was prepared from AE-L-Ala-OH.DCHA [4] (1.9 g, 5 mmole), ethyl chloroformate (0.5 ml, 5 mmole) and γ-benzyl-L-glutamic phenacyl ester (5 mmole) using the procedure described for (II). After recrystallization from ethanol: 2.2 g (88%) of (VIII); m.p. 114–115°; $/\alpha/_{D}^{21}$: $+137.8°$ (c: 1, dioxane).
Anal. $C_{29}H_{34}N_2O_8$ (538.6) *Calcd.*: C, 64.67; H, 6.36; N, 5.44%;
Found: C, 65.00; H, 6.64; N, 5.20%.

N-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-alanyl-γ-benzyl-L-glutamyl-γ-benzyl-L-glutamic phenacyl ester (IX)

The mixed anhydride was prepared from AE-Ala-OH.DCHA (63.8 g, 10 mmole) and ethyl chloroformate (1 ml, 10 mmole) in tetrahydrofurane (50 ml). The mixed anhydride solution was treated with a solution obtained from (VII) (6.7 g, 10 mmole) and triethylamine (1.4 ml, 10 mmole) in dichloromethane (50 ml). The reaction mixture was worked up as described for (II). Yield: 6 g (80%), m.p. 152–153° (from ethanol); $/\alpha/_{D}^{23}$: $+66.2°$ (c: 1, dioxane).
Anal. $C_{41}H_{47}N_3O_{11}$ (737.6) *Calcd.*: C, 64.98; H, 6.25; N, 5.53%;
Found: C, 65.19; H, 6.47; N, 5.85%.

N-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-γ-benzyl-L-glutamyl-γ-benzyl-L-glutamyl-alanine phenacyl ester (X)

The compound was prepared from AE-Glu(OBzl)-OH. DCHA (5 mmole) and γ-benzyl-L-glutamyl-L-alanine phenacyl ester hydrochloride (5 mmole) according to the method used for (IX). Recrystallized from ethanol: 2.8 g (73%); m.p. 133–134°; $/\alpha/_{D}^{21}$: $+8.4°$ (c: 1, methanol: dioxane 1:1).
Anal. $C_{41}H_{47}N_3O_{11}$ (757.6) *Calcd.*: C, 64.98; H, 6.25; N, 5.53%;
Found: C, 64.63; H, 6.82; N, 5.85%.

N-formyl-γ-benzyl-L-glutamyl-γ-benzyl-L-glutamyl-L-alanine methyl ester (XI)

A. N-Formyl-γ-benzyl-L-glutamyl-L-alanine methyl ester (5 g, 14.3 mmole) was refluxed for ten minutes in a mixture of acetone (30 ml) and N-hydrochloric acid in methanol (15 ml). [7] The solvent mixture was then removed and the residue taken up in water-ether. The aqueous phase was alkalinized with a saturated solution of sodium hydrogen carbonate and extracted with dichloromethane. The dichloromethane solution was dried over Na_2SO_4 sicc., then the solvent distilled under reduced pressure. The residue was dissolved in acetonitrile (15 ml), the solution was introduced into a suspension of For-Glu(OBzl)-OH (1.6 g, 6 mmole) in acetonitrile (40 ml), then treated with DCCI (1.5 g, 7 mmole). The reaction mixture was allowed to stand over night in a refrigerator and worked up in the usual manner; yield: the tripeptide (XI) (1.55 g, 19%); m.p. 140–142° (from ethyl acetate – light petroleum); $/\alpha/_D^{23}$: $-12.5°$ (c : 1 dimethylformamide).

---

[7] A. T. Moore, H. N. Rydon and M. J. Smithers, *J. Chem. Soc.* (C), **1966**, 2349.

B. The AE-Glu(OBzl)-Ala-OMe (9.1 g, 21 mmole) dissolved in tetrahydrofurane (100 ml) and water (80 ml), was adjusted to pH 2 by careful addition of concentrated hydrochloric acid. After standing at room temperature for $2^1/_2$ hours, the organic solvent was distilled off under reduced pressure. The residual aqueous solution was extracted with ether and treated cautiously with conc. ammonia solution to bring the pH to 8. The free dipeptide was extracted with dichloromethane and dried over Na_2SO_4 sicc. The solvent was evaporated to leave a colourless oil which was redissolved in acetonitrile (40 ml). The solution was introduced into a suspension of For-Glu(OBzl)-OH (4.26 g, 16 mmole) in acetonitrile (100 ml), cooled below $-5°$; DCCI (3.5 g, 17 mmole) was added and the mixture was kept for 14 hours in a refrigerator and worked up according to the method A. The crude product was recrystallized from ethyl acetate (40 ml) and light petroleum (20 ml). Yield: 3.9 g (32.5%); m.p. 139–142°, without depression with a sample prepared by method A.

Anal. $C_{29}H_{35}N_3O_9$ (569.6) *Calcd.*: C, 61.15; H, 6.20; N, 7.38%;
Found: C, 61.47; H, 6.76; N, 7.49%.

N-formyl-γ-benzyl-L-glutamyl-γ-benzyl-L-glutamyl-L-alanine phenacyl ester (XII)

Using method B, the tripeptide (XII) was isolated yielding 35%; m.p. 159–161° (ethyl acetate-dimethylformamide); $/\alpha/_D^{22}$: $-21°$ (c : 1, dimethylformamide).

Anal. $C_{36}H_{39}N_3O_{10}$ (673.7) *Calcd.*: C, 64.17; H, 5.84; N, 6.24%;
Found: C, 64.27; H, 5.88; N, 7.00%.

N-formyl-γ-benzyl-L-glutamyl-L-alanyl-γ-benzyl-L-glutamic phenacyl ester (XIII)

The compound was prepared from AE-Ala-Glu(OBzl)-OPAc (VIII) (2.15 g, 4 mmole) by deprotection, as described for the corresponding derivative (XI). By alkalinization with conc. ammonia the dipeptide H-Ala-Glu(OBzl)-OPAc separated as a crystalline product. Yield, 85%.

A suspension of For-Glu(OBzl)-OH (0.9 g, 3.4 mmole) in acetonitrile (55 ml) was treated with the free dipeptide (1.45 g, 3.4 mmole), with DCCI (0.7 g, 3.4 mmole) and kept at room temperature for one day, then worked up as usually. Yield, 0.9 g (40%) of (XIII); m.p. 171–173° (ethyl acetate-dimethyl formamide); $/\alpha/_D^{24}$: $-13.4°$ (c : 0.75, dimethyl formamide).

Anal. $C_{36}H_{39}N_3O_{10}$ (673.7) *Calcd.*: C, 64.17; H, 5.84; N, 6.24%;
Found: C, 64.35; H, 5.87; N, 6.43%.

N-benzyloxycarbonyl-γ-benzyl-L-glutamyl-L-alanine methyl ester (XIV)

A solution of L-alanine methyl ester was freshly prepared from L-alanine methyl ester hydrochloride (3.1 g, 22 mmole) in acetonitrile (30 ml) by treating with triethylamine (3.1 g, 22 mmole) at 0°. After stirring for 30 minutes, the triethylamine hydrochloride was filtered off and the obtained solution was introduced into N-benzyloxycarbonyl-γ-benzyl-L-glutamic acid (7.4 g, 20 mmole)[8] dissolved in acetonitrile (50 ml). The mixture was then treated with DCCI (4.5 g, 22 mmole), stirred for 2 hours, then worked up as usually. Yield : 8.2 g (90 %) of (XIV) ; m.p. 124—126° ; $/\alpha/_D^{23}$: —10.8° (c : 1).

Anal. $C_{24}H_{28}N_2O_7$ (456.5) *Calcd.* : , 63.12 ; H, 6.18 ; N, 6.14 % ;

Found : C, 63.10 ; H, 6.20 ; N, 6.37 %.

We failed to realize the selective cleavage of the benzyloxycarbonyl **group from** the dipeptide (XIV).

---

[8] W. E. Hanby, S. G. Waley and J. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3239.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 759–764 (1971)

PHENOTHIAZONES XVIII

PHENOTHIAZONES FROM 2-NITRO- AND 2-ACETYL-PHENOTHIAZINES

TEODORA PANEA, C. BODEA and V. FĂRCĂŞAN
Ministry of Education, Institute of Chemistry Cluj, Str. Donath 65–103

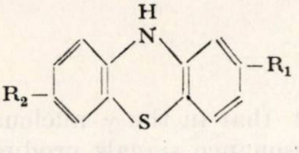
Received November 24, 1970

The behaviour of some phenothiazines (I, IV, V and VI) substituted in position 2 with electron-withdrawing substituents, in the reaction with $K_2Cr_2O_7$ in 100% acetic acid is described. The structure of the obtained phenothiazones (III, VII and XII) is proved.

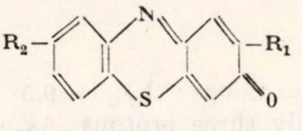
Previous investigations[1] have shown that unlike halogene-phenothiazines, nitro-derivatives of phenothiazine carrying a nitro-group in position 3 (*para* to the heterocyclic nitrogen atom) cannot be converted into phenothiazones by the action of $K_2Cr_2O_7$ in 100% acetic acid. In these cases only the corresponding 5-oxides were isolated. This behaviour was explained by the strong electron-withdrawing effect of the nitro-group.

It was of greatest interest to know if electron-withdrawing substituents in position 2 of the phenothiazine nucleus (*meta* to the heterocyclic nitrogen atom) affect in the same way the oxidation with $K_2Cr_2O_7$.

Examining the oxidation of 2-nitro-phenothiazine (I) by $K_2Cr_2O_7$ in 100% acetic acid we found that a nitro-phenothiazone is formed, pointed out by the presence in the IR spectrum of the ν_{CO} band (1633 cm^{-1})



I : $R_1 = NO_2$; $R_2 = H$
IV : $R_1 = NO_2$; $R_2 = Cl$
V : $R_1 = COCH_3$; $R_2 = H$
VIII : $R_1 = COCH_3$; $R_2 = OH$
IX : $R_1 = COCH_3$; $R_2 = OCOCH_3$
X : $R_1 = COCH_3$; $R_2 = OCH_3$



II : $R_1 = NO_2$; $R_2 = H$
III : $R_1 = H$; $R_2 = NO_2$
VI : $R_1 = COCH_3$; $R_2 = H$
VII : $R_1 = H$; $R_2 = COCH_3$

---

[1] Part XVII : C. Bodea and M. Răileanu, *Liebigs Ann. Chem.*, **620**, 88 (1959).

at a wave number observed also in the case of other phenothiazones,[2,3] and the absence of the N—H stretching vibration. The reaction product could be either 2-nitro-phenothiazone (3) (II) or 2-nitro-phenothiazone (7) (III). To decide between these two structures we subjected the 2-nitro-7-chloro-phenothiazine (IV) to the action of $K_2Cr_2O_7$. We obtained the same oxidation product as in the case of I. The identity of the two products was confirmed by the IR spectrum. Taking into account that through the removal of the chlorine atom by the oxidation of IV, only 2-nitro-phenothiazone (7) (III) can be formed, the structure of the phenothiazone is beyond any doubt.

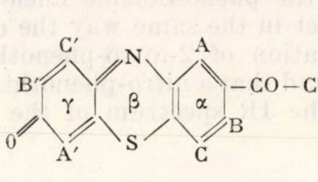
In the conditions described above, we oxidized also 2-acetyl-phenothiazine (V). The isolated reaction product proved to be an acetyl-phenothiazone.

The IR spectrum of the oxidation product of V includes two strong bands between 1600—1700 cm^{-1}. The former, (1633 cm^{-1}), is assigned to the ν_{CO} of the quinone-imine nucleus and the latter, (1680 cm^{-1}), to ν_{CO} of the acetyl-group. The absence of the first band and the presence of the second one in the IR spectrum of the acetyl-hydroxy-phenothiazine obtained by acting with ascorbic acid on the acetyl-phenothiazone, support this view.

Location and intensity of the first absorption band (486) in the electronic spectrum of the acetyl-phenothiazone are comparable to those of other phenothiazones.[3]

These data are compatible with two different structures: 2-acetyl-phenothiazone-(3) (VI) and 2-acetyl-phenothiazone-(7) (VII).

In order to get evidence in favour of one or the other of these structures, the NMR spectrum (fig. 1) of the obtained phenothiazone was registered. The examination of this spectrum leads to the conclusion that the oxidation product is 2-acetyl-phenothiazone-(7) (VII). Indeed, the coupling of the protons AB; BC ($J_{AB} = 2$ cps; $J_{BC} = 8.2$ cps) emphasizes the presence of proton B, and the coupling of the protons A′B′; B′C′ ($J_{A'B'} = 2$ cps; $J_{B'C'} = 9.5$ cps) points out that in the γ nucleus there are only three protons. As expected, the resonance signals produced by the protons ABC are at lower fields than those of the protons A′B′C′.



VII

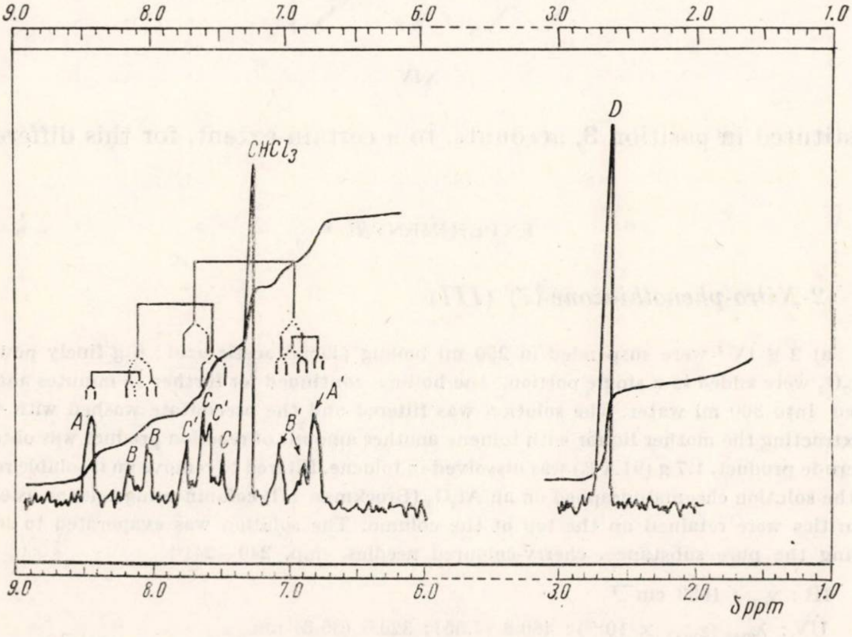
By hydrogenation of VII the hydroxy derivative VIII was obtained, which acetylated and methylated and afforded IX and X.

---

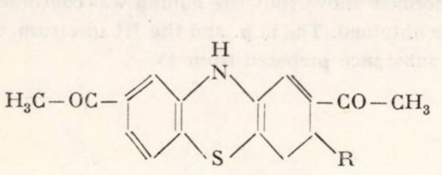
[2] C. Bodea, M. Răileanu and I. Silberg, *Anal. Sti. Univ. "Al. I. Cuza", Iași, Secț. I*, **6**, 1023 (1960).

[3] M. Terdic, *Ph. D. Thesis*, Acad. R.S.R., Cluj, 1969.

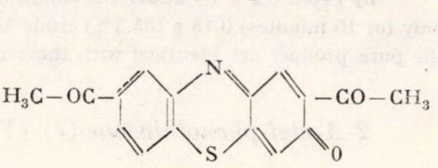
The results obtained in the oxidation of 2-acetyl-phenothiazine (V) show that, like in the case of 2-nitro-phenothiazine (I), the reactivity of the molecule is lowered to such an extent that only position 7 is oxidized. Acting with $K_2Cr_2O_7$ in 100% acetic acid on 2,8-diacetyl-phenothiazine (XI) we isolated from the reaction mixture 2,8-diacetyl-phenothiazone-(3) (XII), as deduced from the IR and UV spectra of XII and its reduction product XIII. This demonstrates that the acetyl-group only renders difficult but does not exclude the oxidation of the nucleus carrying this group.



NMR spectrum of the acetyl-phenothiazone in deuterate chloroform, TMS as internal reference.

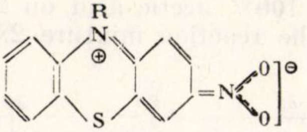


XI : R = H
XIII : R = OH



XII

The data supplied by this work evince the great difference between the influence exerted on the oxidation of phenothiazines with $K_2Cr_2O_7$, by an electron-withdrawing substituent located at position 2 as compared with one located in position 6. The important contribution of a resonance structure of type XIV, which can be considered in the case of derivatives



XIV

substituted in position 3, accounts, to a certain extent, for this difference.

EXPERIMENTAL *

2-Nitro-phenothiazone-(7) (III)

a) 2 g IV [4] were suspended in 250 ml boiling glacial acetic acid ; 6 g finely powdered $K_2Cr_2O_7$ were added in a single portion, the boiling continued for further 15 minutes and then poured into 300 ml water. The solution was filtered and the precipitate washed with water. By extracting the mother liquor with toluene another amount of reaction product was obtained. The crude product, 1.7 g (91.4 %) was dissolved in toluene, filtered to remove an insoluble residue and the solution chromatographed on an Al_2O_3 (Brockman III) column using toluene as eluent. Impurities were retained on the top of the column. The solution was evaporated to dryness yielding the pure substance, cherry-coloured needles, m.p. 240–241°.

IR : ν_{CO} : 1633 cm^{-1}

UV : λ_{max} ($\varepsilon_{max} \times 10^{-3}$) : 480.8 (7.55) ; 320.5 (35.3) nm

$C_{12}H_6N_2O_3S$ (258.25)

Calcd. : C, 55.80 ; H, 2.34 ; N, 10.85 ;

Found : C, 55.92 ; H, 2.70 ; N, 11.10.

b) From 0.2 g I [4] under the conditions described above (but the boiling was continued only for 10 minutes) 0.18 g (85.3 %) crude III were obtained. The m.p. and the IR spectrum of the pure product are identical with those of the substance prepared from IV.

2-Acetyl-phenothiazone-(7) (VII)

3.3 g V [5] were suspended in 150 ml boiling acetic acid ; 8 g finely powdered $K_2Cr_2O_7$ were added in a single portion, the boiling continued for 10 minutes and the mixture poured into 300 ml water. The solution was saturated with NaCl, filtered and the precipitate (2.2 g) washed with a small amount of water. By extracting the mother liquor with toluene 0.5 g reaction product were recovered. The crude product (2.7 g) was chromatographed on an Al_2O_3 (Brockman IV) column using toluene as eluent; 1.5 g (42.9%) red needles were obtained. After recrystallization from ethyl acetate, m.p. 228–230°.

---

* The melting points determined in capillaries are uncorrected. The electronic spectra were recorded in methanol on a DK–2A Beckmann spectrophotometer.

For recording the IR spectra in KBr pellets, a double-beam Carl Zeiss Jena UR–10 Spectrophotometer was used.

The MMR spectrum was recorded on a "Jeol" spectrometer.

[4] GH. RUSU and C. BODEA, unpublished data.

[5] J. G. MICHAELIS and E. D. AMSTUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 888 (1950).

IR: ν_{CO} 1633; 1680 cm^{-1}.

UV: λ_{max} ($\varepsilon_{max} \times 10^{-3}$): 486 (6.4), 382 (5.1), 364 (6.4), 293.5 (30.8), 244 (17.5) nm.

$C_{14}H_9NO_2S$ (255.3)

Calcd.: C, 65.86; H, 3.56; N, 5.49;

Found: C 65.65; H, 3.36; N, 5.89.

2-Acetyl-7-hydroxy-phenothiazine (VIII)

1 g VII was suspended in 150 ml boiling methanol, 2 g ascorbic acid added and boiling continued for 15 minutes. The solution was then poured into 300 ml water, after cooling it was filtered and the precipitate washed with water. The pure product, 0.9 g (89.1%) was obtained as orange scales, m.p. 226–227°. It can be recrystallized from methanol in the presence of ascorbic acid.

IR: ν_{CO} 1670 cm^{-1}

UV: λ_{max} ($\varepsilon_{max} \times 10^{-3}$): 282 (28.1), 246.7 (18.5) nm.

$C_{14}H_{11}NO_2S$ (257.3)

Calcd.: C, 65.3; H, 4.28; N, 5.44;

Found: C, 65.1; H, 4.07; N, 5.86.

2-Acetyl-7-acetoxy-phenothiazine (IX)

To a solution of 0.2 g VIII in 3 ml pyridine 3 ml acetic anhydride were added and the mixture heated on a steam-bath for 2 hours. The solution was poured into water, kept overnight, filtered and the precipitate washed with water. The crude product (0.23 g) was chromatographed on a silicagel column. The elution was performed with a mixture of toluene : ethyl-acetate 1 : 1. On concentrating the solution, the pure substance, 0.19 g (82.3%), precipitates as orange needles, m.p. 213–214°.

IR: ν_{CO} 1680; 1769 cm^{-1}.

UV: λ_{max} ($\varepsilon_{max} \times 10^{-3}$): 279.5 (32.3), 245.5 (25.5) nm.

$C_{16}H_{13}NO_3S$ (297.3)

Calcd.: C, 64.53; H, 4.68; N, 4.68;

Found: C, 64.03; H, 4.47; N, 4.91.

2-Acetyl-7-methoxy-phenothiazine (X)

0.2 g VIII were dissolved in 4 ml dioxan, 0.4 ml 15% NaOH and 0.2 ml methyl sulphate added, and the mixture heated on a steam-bath for 40 minutes. The mixture was then poured into water, the precipitate filtered and washed with water. The crude product, 0.19 g, m.p. 185–187° — with softening — was chromatographed on an Al_2O_3 (Brockman II/III) column. Elution was performed with a mixture of toluene : ethyl-acetate 1 : 1. The solution was concentrated, and the precipitate filtered. 0.13 g (61.6 %) pure product were obtained as yellow needles, m.p. 198–200°.

IR : ν_{CO} 1680 cm^{-1}

UV : λ_{max} ($\varepsilon_{max} \times 10^{-3}$) : 279.5 (36.4), 247.2 (23.6) nm.

$C_{15}H_{13}NO_2S$ (271.3)

Calcd. : N, 5.17 ;

Found : N, 5.20.

2.8-Diacetyl-phenothiazone (*3*) (*XII*)

0.1 g XI [5] were suspended in 15 ml boiling glacial acetic acid, 0.3 g finely powdered $K_2Cr_2O_7$ were added in a single portion, the boiling continued for 10 minutes and the mixture poured into 100 ml water. The solution was neutralized with $NaHCO_3$ and extracted with toluene. The toluenic solution dried an anhidrous Na_2SO_4 and cromatographed on an Al_2O_3 (Brockman II–III) column, using toluene as eluent. Impurities were retained on the top of the column. The solution was evaporated to dryness yielding 0.05 g (48 %) XII. After recrystallization from toluene, red needles, m.p. 192–194°.

IR : ν_{COA} 1630 ; 1685 cm^{-1}

UV : λ_{max} ($\varepsilon_{max} \times 10^{-3}$) : 502.5 (10.4), 367.6 (13.0), 280.1 (23.2), 237 (30.0) nm.

$C_{16}H_{11}NO_3S$ (297.3)

Calcd. : N, 4.72 ;

Found : N, 5.02.

2.8-Diacetyl-3-hydroxy-phenothiazine (*XIII*)

From XII in the conditions described for the preparation of VIII.

$C_{16}H_{13}NO_3S$ (299.3)

Calcd. : N, 4.68 ;

Found : N, 4.53.

UV : λ_{max} ($\varepsilon_{max} \times 10^{-3}$) : 282.5 (7.0), 253.2 (20.0) nm.

Acknowledgment. The authors are indebted to Prof. I. Zugrăvescu and Dr. I. Druţă for recording and analysis of the RMN spectrum.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 765–767 (1971)

INCHAIN-EPOXIDES OF CAROTENOIDS. III [1, 2]

MERCURE CHLORIDE COMPLEXES OF CANTHAXANTHIN INCHAIN-EPOXIDES

DOINA OŞIANU, ELENA NICOARĂ and C. BODEA

Institute of Agronomy "Dr. Petru Groza", Department of Chemistry and Biochemistry,
Cluj, str. Mănăştur 3

Received December 30, 1970

Canthaxanthin inchain-epoxides form green complexes with $HgCl_2$ differing by their weak stability from the $HgCl_2$ complexes of 5,6 and 5,8-epoxycarotenoids described previously by Yamamoto et al. The electronic spectra of the 9,10- and 13,14-monoepoxy-, and 9,10-9′,10′-diepoxy-canthaxanthin-$HgCl_2$-complexes were recorded.

Acting with perbenzoic acid on canthaxanthin we have first obtained inchain-epoxides of a carotenoid. We isolated so far two inchain-monoepoxides, 9,10- and 13,14-epoxy-canthaxanthin [1] and a diepoxide, 9,10—9′, 10′-diepoxy-canthaxanthin.[2]

The ethereal solution of these epoxides gives the blue colour reaction with HCl known to be characteristic of the 5,6-and 5,8-epoxy-carotenoids,[3] indicating that the inchain-epoxides form blue complexes with HCl, too. The inchain-epoxides differ from the 5,6-epoxides by the cleavege reaction of the HCl-complexes : while the 5,6-epoxides are converted into 5,8-epoxides, the inchain-epoxides undergo de-epoxidation with regeneration of the starting carotenoid.[1]

Another colour reaction of 5,6- and 5,8-epoxy-carotenoids has been reported by Yamamoto et al.[4] When the epoxides are heated in solid state with $HgCl_2$, green-blue complexes are formed. Trying this reaction with the above mentioned inchain-epoxides of canthaxanthin, we obtained similar complexes, the electronic spectra of which, represented in figures 1 and 2 show a sharp maximum at 700—750 nm.

Investigating the solubility of the inchain-epoxy-canthaxanthin-$HgCl_2$ complexes we found that they are easily soluble in acetone, but unlike the acetonic solutions of 5,6- and 5,8-epoxides-$HgCl_2$ complexes [5], these solutions are unstable ; the colour of the solution turns slowly from green-blue to orange. The paper chromatography of the acetonic solutions showed cleavege of the complexes along with de-epoxidation and formation of canthaxanthin.

---

[1] Elena Nicoară, Doina Oşianu, C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 965 (1970).

[2] Doina Oşianu, Elena Nicoară, C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, (forth coming)

[3] P. Karrer and E. Jucker, "Carotinoide" Birkhäuser Basel, 1948, p. 76—79.

[4] H. I. Yamamoto, C. O. Chichester and T.O.M. Nakayama, *Analyt. Chem.*, **33**, 1792 (1961).

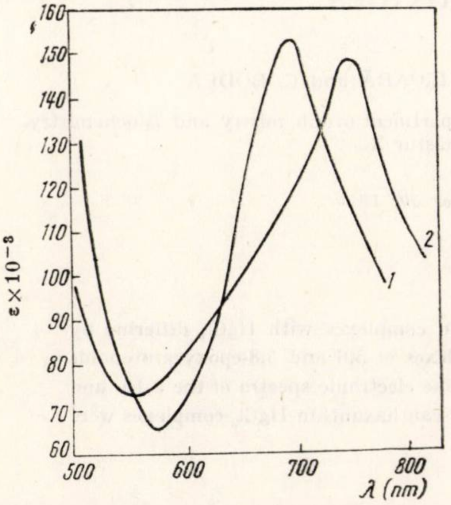


Fig. 1. — Electronic spectra of $HgCl_2$-complexes of 13, 14-epoxy (1) and 9, 10-epoxy-canthaxanthin (2) in benzene.

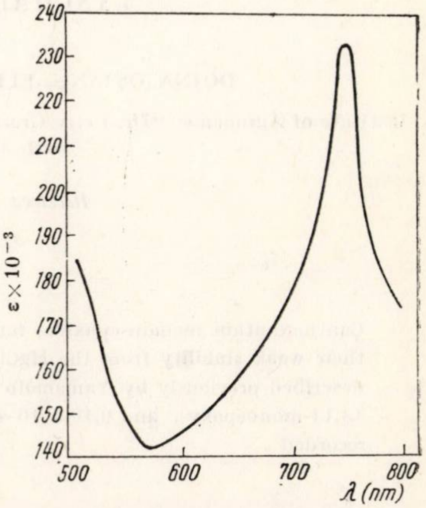


Fig. 2. — Electronic spectrum of 9, 10—9′, 10′-diepoxy-canthaxanthin-$HgCl_2$ complex in benzene.

In benzene the $HgCl_2$ complexes of the inchain-epoxides are sufficiently stable to allow the electronic spectra to be recorded.

We may conclude that the formation of coloured complexes with $HgCl_2$ can be used also for the identification of carotenoids inchain-epoxides and that the instability of the acetonic solutions of the complexes permits to differentiate them from the 5,6- and 5,8-epoxy-carotenoids.

EXPERIMENTAL

Preparation of the canthaxanthin inchain-epoxy-$HgCl_2$ complexes. Taking into account the instability of the canthaxanthin inchain-epoxides the method described by Yamamoto et al [4] was modified as follows : 30—50 mg powdered $HgCl_2$ are introduced into a tube of 10 cm in length and 0.8 cm in diameter, and 1 ml ethereal solution of the inchain-epoxide added. After evaporation of the solvent *in vacuum,* the tube is closed and heated on a steam bath. After about 1 minute the mixture becomes green due to the formation of the mercuric complex. After opening of the tube one part of the complex is solved in benzene, the other in acetone.

---

[5] C. Subbarayan, F. B. Jungalwala, H. R. Cama, *Analyt. Biochem.*, **12**, 275 (1965)

Electronic-spectra. For recording the electronic-spectra of the benzenic solution of the $HgCl_2$-complexes a Universal spectrophotometer VSU 1 was used. The 13,14-epoxide-$HgCl_2$ complex showed a sharp maximum at 700 nm, the 9,10-epoxide-$HgCl_2$ complex at 745 nm, and the 9,10–9′, 10′ -diepoxide-$HgCl_2$ complex at 745 nm.

Chromatography of the acetonic solution of the mercuric complexes. The acetonic solution of the 13,14-epoxide-$HgCl_2$ complex was applied on a chromatographic paper MN 212 (8/12 cm) on the start line, about 5 minutes after its preparation. Using petroleum ether as developing agent in ascending chromatography the green complex remains close to the start, while a reddish zone, proved to be canthaxanthin, is migrating ahead. The green zone was detached, eluted with acetone and after 15 minutes rechromatographed as before. The chromatogram showed again besides the green zone a reddish one, containing canthaxanthin.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5*, 769–773 (1971)

LA DIFFUSION DES IONS HEXYLE-XANTHATES DANS LES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS

S. TĂTARU et GH. FILIP

Division des Recherches Technologiques pour les Métaux Rares, P.O. Box 35,
Măgurele-Bucarest

Reçu le 16 février 1970

On a démontré la possibilité d'adsorption des anions hexyle-xanthates par une résine échangeuses d'ions, base forte, de fabrication roumaine, Vionit AT-1. Le calcul des coefficients de diffusion permet de conclure que l'adsorption de ces anions est un processus diffusionnel et que, en comparaison des homologues à chaîne plus courte de l'acide xanthogénique, la diffusion des anions hexyle-xanthates dans la résine échangeuse d'ions est plus lente. Le phénomène observé peut être utilisé pour l'amélioration de la sélectivité dans la flottation en réglant la composition ionique de la phase liquide du processus.

Les sels alcalins des homologues de l'acide dithiocarbonique (xanthogénique), utilisés couramment comme réactifs collecteurs pour la flottation des minerais, dissocient dans la phase liquide de la suspension minérale. Bien que faible, l'acide dithiocarbonique a une constante de dissociation à deux ordres plus grande[1] que la constante de dissociation de l'acide carbonique, $K = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$.

Les recherches effectuées auparavant pour établir les possibilités d'adsorption des dithiocarbonates par les résines échangeuses d'ions ont montré qu'en mettant en contact une solution fraîche de xanthate alcalin avec une résine échangeuse d'ions base forte, il découle une réaction de double change d'ions.[2,3]

Cette constatation peut être utilisée dans les processus de flottation pour régler la composition ionique de la phase liquide en vue de l'amélioration de la sélectivité et pour la détermination de la teneur des réactifs collecteurs dans les produits de la flottation.[3]

En utilisant les méthodes connues pour l'étude de la cinétique d'adsorption sur les résines échangeuses d'ions[4] on a élaboré une théorie qui peut expliquer le cas particulier de l'affinité et de la cinétique de l'adsorption des anions dithiocarbonates par les résines échangeuses d'ions. [3,5]

---

[1] H. von Halban et W. Hecht, *Z. Elektrochem.*, **24**, 65 (1918).

[2] I. Plaksin et S. Tătaru, *Doklady Akad. Nauk S.S.SR.*, **143**, 653 (1962).

[3] I. Plaksin et S. Tătaru, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **3**, 180 (1963).

[4] E. Boyd, R. Adamson, J. Myers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2836 (1947).

Dans les recherches mentionnées on a utilisé les homologues inférieurs de l'acide dithiocarbonique et la résine échangeuse d'ions base forte Amberlite IRA-400. [2,3,5] Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption de ces anions a un caractère diffusionnel.

Dans ce travail on a présenté les résultats de l'adsorption du xanthate hexylique par la résine échangeuse d'anions Vionit AT-1 de fabrication roumaine (Combinat chimique « Victoria », dép. de Făgăraş), pour la détermination des coefficients de diffusion des anions hexyle-xanthates dans la résine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La résine utilisée dans les déterminations est une résine de polymérisation du styrène avec des groupes actifs de triméthylamine réticulée à divinylbenzène (6 %), chargée initialement avec le contre-ion de chlore ; pour chaque expérience on a utilisé 50 g résine (sèche), la granulation étant mentionnée en chaque cas. La solution d'électrolyte a été préparée par dissolution du xanthate hexylique de potassium en eau distillée obtenant une solution d'une concentration de 10^{-4}M qui concorde, en première approximation, avec la concentration des ions xanthogéniques de la phase liquide des suspensions de la flottation.

Des quantités de 50 mg de résine de chaque classe granulométrique préparées, comme nous avons déjà montré [5,6] ont été statiquement mises en contact avec 200 ml de solution de xanthate hexylique pendant 5 minutes en agitant à une vitesse de 120 rot/mn à 22°, maintenue constante à l'aide d'un thermostat. Après chaque mise en contact on a déterminé la teneur rémanente du xanthate et par différence on a calculé la quantité du xanthate adsorbé par la résine. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Pour la détermination des coefficients de diffusion on a utilisé des méthodes élaborées par Boyd et ses collaborateurs [7].

Tableau 1

L'adsorption du xanthate hexylique par la résine échangeuse d'ions de diverses granulations

Diamètre du granule mm	Xanthate adsorbé mg	$F \cdot 10^3$
1,125	0,0158	0,78
0,900	0,0158	0,78
0,665	0,0158	0,78
0,565	0,0237	1,150
0,450	0,0316	1,50
0,355	0,0760	3,65
0,255	0,076	3,65

---

[5] S. Tătaru, *Stud. Cercet. Metalurgie*, **1**, 43 (1964).

[6] S. Tătaru, Gh. Filip et B. David, *Rev. Roumaine Chim.*, **4**, 429 (1968).

[7] S. Tătaru, B. David et Gh. Filip, *Rev. Roumaine Chim.*, **6**, 787 (1968).

ANALYSE ET DISCUSSION

En admettant que la vitesse de diffusion des ions de la solution dans la résine soit égale avec celle de diffusion des contre-ions de la résine dans la solution, l'adsorption des ions xanthogéniques par la résine constitue un cas particulier de l'hétérodiffusion décrite par l'équation :

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = D \frac{\mathrm{d}^2 q}{\mathrm{d}r^2}$$

résolue par Barrer [8] sous la forme

$$F = 1 - \frac{6}{q} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{r^2} \exp\left(- \frac{D\pi^2 r^2 t}{r^2} \right)$$

dans laquelle $F = \frac{t}{q_\infty}$ est le rapport entre la quantité des ions q_t, qui a diffusé par n couches des particules sphériques pendant t s, et q_∞ la quantité des ions adsorbés à l'établissement de l'équilibre.

D, le coefficient de diffusion en cm^2/s,

r, le rayon du granule en cm.

Le calcul des coefficients de diffusion a été considérablement facilité en utilisant les tables élaborés par Boyd, Adamson et Myers [4] où s'exprime la dépendance entre F et Bt où B représente :

$$B = \frac{D\pi^2}{r^2}$$

Connaissant les valeurs expérimentales du F pour la durée de contact, t, connue, on peut calculer le coefficient de diffusion en utilisant les données du tableau conformément à l'équation :

$$D = \frac{Bt \cdot r^2}{t \cdot \pi^2}$$

On peut observer que dans le cas des granules de résine ayant les mêmes dimensions, le rapport

$$\frac{r^2}{t \cdot \pi^2} = \text{constante}$$

---

[8] R. Barrer, « Diffuzie v tverdych telach », Inostrannaya Literatura, Moscou, 1948, p. 127.

et la valeur des coefficients de diffusion seront déterminés par le produit *Bt* qui est fonction de la quantité des ions adsorbés.

En utilisant la méthode mentionnée, on a calculé les coefficients de diffusion des anions xanthogéniques dans la résine échangeuse d'ions Vionit AT-1 de diverses granulations. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2

Les coefficients de diffusion du xanthate hexylique dans la résine échangeuse d'ions Vionit AT-1

diamètre du granule mm	Bt · 10^4	D, cm^2/s
1,125	0,02	$1,3 \cdot 10^{-12}$
0,900	0,02	$2,1 \cdot 10^{-12}$
0,665	0,02	$2,3 \cdot 10^{-12}$
0,565	0,032	$2,3 \cdot 10^{-12}$
0,450	0,015	$1,5 \cdot 10^{-12}$
0,355	0,01	$1,2 \cdot 10^{-12}$
0,255	0,01	$1,4 \cdot 10^{-12}$

On peut observer dans les données du tableau 2 que les valeurs des coefficients de diffusion pour les différentes dimensions de la résine sont sensiblement égales, étant de l'ordre 10^{-2} cm^2/s, et on peut les considérer constantes dans les limites des erreurs de détermination, des dimensions des granules et de la précision des méthodes d'analyse. Cette constatation confirme le fait que la vitesse d'échange ionique du xanthogénate dépend de la diffusion des ions dans les granules de résine.

Il faut observer, en comparant les données des tableaux 1 et 2, que bien que la quantité du xanthate absorbé diffère pour les différentes classes granulométriques de la résine — elle s'accroît avec la diminution des dimensions de la résine — les coefficients de diffusion de l'anion hexylexanthate sont pratiquement égaux. Il nous paraît que la plus véridique interprétation de cette observation serait qu'indifféramment des dimensions de la surface de la phase solide (la résine) mise en contact avec la solution, l'accroissement dans l'unité de temps de la surface de la résine par laquelle diffusent les anions est constante. Cette interprétation permet de conclure que c'est la diffusion qui limite la vitesse d'adsorption du xanthate hexylique par la résine échangeuse d'ions.

Pour l'aspect applicatif de la question on peut constater qu'en comparaison des homologues inférieurs de l'acide dithiocarbonique dont les coefficients de diffusion sont d'ordre de 10^{-10} cm^2/s[5] la diffusion de l'anion hexyl-exanthate est sensiblement moins favorable. Les coefficients de diffusion de ces anions sont aussi considérablement plus petits que les coefficients de diffusion des ions communs, par exemple, les coefficients de diffusion des ions adsorbés pendant la purification de l'eau. [9]

---

[9] K. M. Saldadze, A. V. Pashkov et V. S. Titov, «Innoobmennye vysokomolekulyarnye soedinenya», Goskhimizdat, Moscou, 1960, p. 40.

Les valeurs très réduites pour les coefficients de diffusion de l'anion hexyle-xanthate peuvent être expliquées par les dimensions plus grandes de cet anion en comparaison des ions communs ou avec les anions des homologues xanthogéniques inférieurs dont le radical apolaire est plus court.

Quelques différences structurales entre les résines utilisées dans les travaux mentionnés et la Vionit AT-1 peuvent également conduire à une certaine variation des coefficients de diffusion.

CONCLUSIONS

On a étudié l'adsorption du xanthate hexylique par une résine échangeuse d'ions de fabrication roumaine, la Vionit AT-1 et on a démontré que la réaction d'adsorption a un caractère diffusionnel.

Les valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion de l'ordre 10^{-12} cm^2/s confirment le mécanisme de réaction élaboré antérieurement.

L'adsorption du xanthate hexylique par la résine échangeuse d'ions peut être utilisée pour le réglage de la composition ionique de la phase liquide des processus de flottation, en vue de l'amélioration de la sélectivité et de même pour l'analyse chimique des xanthates.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *5* 775–778 (1971)

A STUDY ON THE SEPARATION OF THORIUM FROM URANIUM BY ION EXCHANGE

T. ZAHARESCU

Institute of Atomic Physics, P.O. Box 35, Bucharest

Received December 3, 1970

In order to separate thorium from uranium, two different methods involving ion exchange were used. The first method uses cation exchange resins, Dowex 50 × 8 and Amberlit IR-120 and the other one, anion exchange resins, Dowex 1 × 16 and Amberlit IRA-400. Both procedures are effective, but at the low concentrations of the components in the initial mixture, the second procedure is faster than the first one. Similar results were obtained with higher concentrations of the two ions.

INTRODUCTION

A series of methods concerning the separation of thorium from uranium has been already published.

In solution, the thorium (IV) ions are found in different forms, depending on the dissolving medium. In the case of a nitric acid solution, thorium ions form an anionic complex. In this way, the small quantities of thorium are adsorbed on the resin bed, while uranium ions leave the resin unadsorbed.[1] In the case that the solution of the two ions is passed on a cation exchanger (KU-2 or Woffatit)[2] the elution of uranium is carried out with hydrochloric acid, 2M, and thorium is eluted with a solution 0.2–0.3M of ammonium citrate. Using Dowex 50 resin,[3] the authors could separate the mixture of these ions in chloride solution.

In order to separate thorium (IV) from uranium (VI), the experiments can also be performed with anion exchange resins. Thorium and uranium ions are adsorbed[4] from a 0.1M hydrochloric acid solution; uranium is eluted with a 2M hydrochloric acid solution while thorium is then eluted with a 0.5M oxalic acid solution.

An efficient separation of the two ions, on the anion exchange resins, can be obtained with different organic liquids as cetones,[5] certain alcohols,[6,7] quinolinole[8] in different solvents, as for instance, diethylether,[9] dioxan,[10] etc.

---

[1] K. Vasant, Commis. Energ. At. (Fr.), Rapp. 1967, CEA-R 3222.

[2] M. Gasior, J. Mikulski and J. Stronski, *Nucleonika*, **6**, 757 (1961).

[3] M. R. Diamond, K. Street Jr. and G. T. Seaborg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1461 (1964).

[4] D. Dyrssen, *Svensk. Kem. Tidskr.*, **62**, 153 (1953).

[5] S. Urubay, G. E. Januer and T. Korkisch, *J. Analyt. Chem.*, **193**, 165 (1963).

The papers published these last years on this subject presented good separations in the presence of organic complexing agents such as EDTA, TTA, THF.[11]

EXPERIMENTAL

The most used and economical method is still that of passing a chloride solution, 10M, of thorium (IV) and uranium (VI) on Dowex 1 × 8.[12] Thorium (IV) ions, which do not form complex anions with the chloride ions pass unadsorbed in the mother solution, while uranium (VI) is retained on the resin in the complex form and is afterwards eluted with a 1M hydrochloric acid.

In this work, in order to carry out the separation of thorium (IV) ions from the uranium (VI) ones, two groups of ion exchange resins were used. The first group consists of cation exchangers, Dowex 50 × 8, 50—100 mesh (Merck's Reagenzen) and Amberlit IR-120 (Fluka AG.). The second group contains the anion exchangers, Dowex 1×16, 50—100 mesh (Serva Entwicklungslabor) and Amberlit IRA-400 (Fluka AG.). This fact was necessary for a comparative study of the ion exchanging behaviour of the two types of resins.

A solution of the two ions in 2M hydrochloric acid was prepared on using cation exchange resins. In this way, the uranyl ions were not retained by the resin found in the initial solution, while thorium (IV) will remain adsorbed on the resin. Thorium ions will be much stronger held than the uranyl ions, because of their smaller ionic volume and their different electric charge. For all these reasons the elution of thorium (IV) asks a great acid concentration, that is 5M, like the eluting agent.

The choice of anion exchange resins is based on the retaining of uranium (VI) by the resin while thorium (IV) passes unadsorbed, when the mixture of the two ions is made in 10M hydrochloric acid.

For each experiment equal quantities of dry resin (5 grams) have been taken and treated with hydrochloric acid (5M) in order to bring the cation exchange resins in H form and anion exchangers in Cl form.

For determining the eluted quantities of thorium and uranium two methods of analysis were used. The first employs colorimetric analysis both for thorium (in the presence of thoron) and uranium (in the presence of arsenazo-III). The second method consists in the determination of thorium like in the first method, but uranium is calculated by the difference between the known quantities of thorium and uranium simultaneously precipitated by means of a carbonate solution. The data obtained by the two methods were in good agreement, differences between them being of ± 1.2% only.

---

[6] K. B. Zaborenko, J. V. Bogatirev and D. Nittsol'a, *Radiokhimia*, **5**, 638 (1963).

[7] J. Benes, *Jaderna Energ.*, **1963**, 324.

[8] J. Mikulski and J. Stronski, *Nucleonika*, **7**, 769 (1962).

[9] S. Urubay, J. Korkisch and G. E. Januer, *Talanta*, **10**, 673 (1963).

[10] J. D. Pietrzyk and D. L. Kiser, *Analyt. Chim.*, **37**, 233 (1965).

[11] J. Korkisch and S. S. Ahluwalia, *Analyt. Chim.*, **38**, 497 (1966).

[12] T. Ismuri and H. Okuno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 78 (1956).

RESULTS AND DISCUSSIONS

It is well-known that in the studies on ion exchange, the separation procedures are based on certain parameters, such as electric charge and ion volumes, their power of complexing with different chemical agents related to the affinity of the ion exchange resins for the species presented in solution and the right selection of the eluting conditions.

As the experimental conditions have been chosen so that only one of the two ions should be adsorbed the eluting data will refer only to uranium when using anion exchange resins or to thorium for cation exchange resins, respectively.

Table 1 lists the uranium and thorium quantities obtained during the elution.

Table 1

Quantities of the eluted uranium and thorium, molar ratio in the initial solution, Th :U of 1 :1

Volume of eluant (ml)	Quantities of uranium eluted with HCl, 2M		Quantities of thorium eluted with HCl, 5M	
	Dowex 1 × 16 (mg)	Amberlit IRA-400 (mg)	Dowex 50 × 8 (mg)	Amberlit IR-120 (mg)
1.0	10.3	7.8	4.3	6.1
2.0	26.8	22.6	17.4	14.9
3.0	6.5	11.3	10.6	8.7
4.0	3.5	3.6	6.1	5.8
6.0	1.1	2.2	4.2	3.9
8.0	0.9	1.8	2.5	2.6
10.0	0.2	0.3	1.4	1.8
12.0	0.09	0.1	1.0	1.6
14.0	—	—	0.8	1.4
16.0	—	—	0.6	1.5

It should be noticed that when the experiments are performed with the anion exchange resins, the elution of uranium needs a smaller volume of eluant and thus a shorter time, while the elution from the cation exchangers requires a bigger volume of eluting solution.

Similar data have been obtained for the molar ratios Th : U of 5 : 1 in the case of a cation exchange process and 1 : 5 for an anion exchange process (Table 2).

For these higher concentrations of thorium (IV) and uranium (VI), respectively, in the mother liquor, the maximum points on the elution curves do not correspond to equal volumes of solution. This behaviour is related to the different affinity of the exchangers for the two ions.

In the same context (from Table 2), for the same total concentration of the ions, it may also be observed that the higher concentration of the two ions, the bigger the volume of the eluting agent and the longer the time of elution.

Table 2

Quantities of the eluted uranium and thorium, at the high concentrations of the components

Volume of eluant (ml)	Quantities of uranium eluted with HCl, 2M (a)		Quantities of thorium eluted with HCl, 5M (b)	
	Dowex 1 × 16 (mg)	Amberlit IRA-400 (mg)	Dowex 50 × 8 (mg)	Amberlit IR-120 (mg)
2.0	18.3	35.6	19.7	22.4
4.0	51.7	71.3	58.3	78.5
6.0	74.8	42.9	80.4	49.6
8.0	38.6	26.1	41.8	36.3
12.0	24.9	15.8	16.6	20.8
16.0	12.5	10.4	8.5	14.8
20.0	8.8	8.5	5.1	9.4
24.0	5.9	6.4	3.0	6.2
28.0	4.3	5.9	2.4	4.8
32.0	3.5	4.6	1.8	3.2
36.0	3.2	3.7	0.9	2.6

(a) Molar ratio in initial solution Th:U of 1:5
(b) Molar ratio in initial solution Th:U of 5:1

CONCLUSIONS

Both types of ion exchangers can be used in order to separate thorium from uranium. Whenever thorium is found in microamounts comparatively to uranium, the anion resins should be used since in this way the small quantities of thorium can be adsorbed.

When the concentrations of the two ions are close to each other, they should be separated on the anion exchange resins, because the eluting time is considerably shorter and the separation gets satisfactory results. Besides, the elution with Dowex 1 × 16 resin is more efficient.

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, partea I, Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes +2 pl., 41 lei; IIe vol., 1965, 1962 p., 1 pl., 56 lei; IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA. **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 3 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. V. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 4 pl., 30 lei.

1971 AUG 1

I.P.I. c. 2231

43 436

Lei 25.—

F 1103

REFERÁLVA

04

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 16
N° 7
Juillet 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

16, 957 — 1128 (1971), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

I. G. MURGULESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. EM. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; Pr G. OSTROGOVICH, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, D. I. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à Întreprinderea de comerț exterior — LIBRI. Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 16, N° 7 Juillet 1971

Page

Professor COSTIN D. NENITZESCU 1902–1970. 959–1022

I. G. MURGULESCU and GABRIELA MINCU, The influence of hydrogen ion concentration on the thermal decomposition of the bis-oxalatodiaquo-cobalt (III) complex in solution 1023–1032

TATIANA ONCESCU and ECATERINA JURCONI, Contributions to the properties of the N,N-dimethylformamide – water mixtures 1033–1038

ILEANA IOSIF and I. A. SCHNEIDER, The oxidation of methane in the presence of nitric acid. The influence of S/V ratio upon the temperature maximum and hydrogen forming . . . . 1039–1043 R

J. ZSAKÓ, CS. VÁRHELYI and FIAMETTA KORMOS, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes. XXXIV. Ligand exchange reaction of *trans*-dichloro-bis-ethylene-diamino-cobalt (III) ion with 1,2-cyclohexanedionedioxime 1045–1051

D. I. MARCHIDAN and SPERANȚA MATEI, The use of the Ni, NiO electrode as reference electrode in the solid state galvanic cells containing uranium oxides 1053–1057

N. PETRESCU, The thermoelectric power of the liquid alloys in the tin-indium system 1059–1068

S. GOCAN, CECILIA CIUPALĂ-COSTEA, T. HODIȘAN et C. LITEANU, Thermochromatrographie sur papier. XVI. Quelques problèmes concernant le mécanisme d'action du gradient de température en chromatographie sur papier 1069–1076

H. W. UNTERMAN and AL. DUCA, On the reaction mechanism at griseofulvin colorimetric assay with isonicotinic acid hydrazide . . . . 1077–1080 R

CR. I. SIMIONESCU, N. ASANDEI et I. BENEDEK, Recherches dans le domaine des copolymères ternaires. III. La copolymérisation du système : acrylonitrile – acide méthacrylique – méthyle méthacrylate dans des solutions concentrées . . . . 1081–1089 R

I. TEOREANU, MARIANA ENCULESCU et T. ROȘESCU, L'influence des oxydes de cobalt et de nickel sur la coloration et sur les propriétés de l'aluminate monocalcique 1091–1093

A. T. BALABAN and A. M. DUFFIELD, Derivatives of 2-biphenylcarboxylic acid 1095–1098 R

I. ZUGRĂVESCU, EUGENIA RUCINSCHI et GH. SURPĂȚEANU, Isoquinoléinium-ylures. III. Sur les réactions de décomposition de quelques isoquinoléinium-ylures 1099–1105

MAGDA PETROVANU, EUGENIA ŞTEFĂNESCU et IOAN DRUŢĂ, Pyridazinium-ylures. I. Sur le 3-(p.tolyl)-pyridazinium-phénacylure 1107–1114
MARIA IONESCU und KLARA MAKKAI, Die Bildung und das Verhalten einiger Oxazolidone-(4). IX. Konformation der 2,5-disubstituierten Oxazolidone-(4) 1115–1121
G. OSTROGOVICH and MARIA NUŢIU, Studies of the biuret reaction. IV. Thermogravimetric and differential thermal analyses of the anionic copper (II)-succinimide complexes containing alkaline cations 1123–1127

COSTIN D. NENITZESCU

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 959–1023 (1971)

PROFESSOR COSTIN D. NENITZESCU

1902–1970

On the morning of July 28, 1970, Professor Costin D. Nenitzescu, the brilliant representative of Romanian Chemistry and a leading figure of world science, died at Buşteni.

Throughout his life Costin D. Nenitzescu was guided by the desire of closely interweaving his didactic activity with research work. "You cannot teach others a science — he used to say — unless you yourself are a creator of science".

Through his books and courses of lectures Professor Nenitzescu transmitted science, through his vast work he created science. He was a consummate professor.

Costin D. Nenitzescu was born on July 15, 1902, in Bucharest, as the first-born child of Dimitrie S. Nenitzescu and Elena Nenitzescu (née Grigoriu). His father, one of the eminent lawyers on the time, Minister of Industry and Commerce in 1910–1912, was one of the supporters of the rights of industrial workers; he was author of several monographs.

Costin D. Nenitzescu spent his childhood between his father, an unyielding fighter and a highly cultivated man, and his mother, a sensitive nature with an inclination for art, and his sister Ioana who all her life was to feel a warm and discreet affection for her brother. In his father's house he had the opportunity to meet many remarkable personalities of the time.

After learning to read and write at home with an old teacher, he finished the "Gheorghe Lazăr" secondary school in Bucharest. While still a secondary-school pupil he felt attracted by the exact sciences and chemistry especially stirred his imagination. In the garret of his parents' house he organised a "chemical laboratory". He was only fourteen when he wrote his first "scientific paper", entitled "How can we make a dry element ourselves".

In 1920 Costin D. Nenitzescu sat the entrance examination at the Polytechnic School in Zürich, where he remained for 3 half-years. There he had the opportunity of attending the lectures of a number of great professors, prominent scientists, among which P. Debye and H. Staudinger.

At the age of twenty, captivated by the glory that was already attached to the scientist who was to explain the structure of the colouring matter in the blood and in the leaves, a thrilling theme in the chemistry of the 1920–1930 years, he left Zürich to work with Professor Hans Fischer at the Polytechnic School in Munich.

On February 17, 1925 he maintained his thesis "Beiträge zum Aufbau der Saueren Spaltprodukte des Blutfarbstoffs", and obtaed the title of doctor-engineer with the highest mention.

At that time already, Costin D. Nenitzescu began to outline a field of investigation of his own, different from his professor's. Thus he elaborated a new method of synthesis for the indole, known today under the name of the *Nenitzescu Synthesis*.

When he returned to Romania, he was appointed, in the autumn of 1925, assistant professor at the laboratory of organic chemistry of the Faculty of Science in Bucharest. The next year he was promoted lecturer and delivered the course of lectures on organic chemistry. In 1928 he was appointed reader in General Chemistry at the Faculty of Science; he worked in this capacity until 1935.

Simultaneously with his didactic activity, he began a steady scientific activity. Possessing no substances, no glassware and no instruments, Costin D. Nenitzescu enthusiastically embarked upon setting up his first laboratory. And he was to have to do this several times during his life. In order to obtain the necessary funds he cooperated with the "Gas Department" founded in 1926 and annexed to the organic chemistry laboratory of the University. Students who were keen on chemistry were received in his newly set-up laboratory and made to work on small investigation themes, a habit he continued throughout his didactic career. When these students graduated, some of them stayed on to work on their doctor theses and became precious collaborators.

Heterocyclic combinations, nitro-derivatives, hydrocarbons, toxic gases were investigated. One of the important schemes in his scientific career was clearly outlined during this period, namely the reactions catalyzed by aluminium chloride.

In Romania there was not a single treatise on organic chemistry in the Romanian language. In 1928 he devoted a part of his time to the writing of the first treatise on organic chemistry in Romanian: "Elements of Organic Chemistry". At the same time his "Treatise on General Chemistry" and the "Index of Analytical Chemistry Practical Works" were lithographed.

In 1935 he was given the chair of organic chemistry at the Polytechnic School in Bucharest. Here everything had to be started from the very beginning. He found here a small and almost empty laboratory in which only a few retorts and stills spoke of chemistry. Together with his close collaborator, Dr. Ecaterina Ciorănescu, who subsequently became his wife, he began the organizing and equipping of his new laboratory. He organized the laboratory library with his own periodicals as basis: lots of books, substances and instruments were bought with his own money. The laboratory became the place where he could be found from 7 a.m. to 10 p.m. on holidays and often during the vacation.

When the laboratory was ready, the research work began again with the same enthusiasm. The work in the field of the reactions catalyzed by aluminium chloride was continued, the composition of the Romanian oil was studied.

Very soon Professor Nenitzescu was to raise the prestige of this laboratory to heights reached only by laboratories of longstanding tradition in the great universities of the world.

His versatile spirit would not let him restrict his creative abilities to the field of scientific research only. Throughout his life, Professor Nenitzescu was concerned with the problems of Romanian industry. The striking discoveries made at the time in the field of synthetic drugs and pesticides determined him to finalize some manufacturing methods, some of which were to represent the basis of the Romanian industry of the years to come.

In 1948 Professor Nenitzescu was appointed head of the first chemical technological research Institute, at first named ICEPS, which subsequently became the ICECHIM. Numerous technological methods for the manufacturing of drugs, dyes, monomers and other chemical products were worked out under his direct management. Until 1954 this research group performed its activity in the organic chemistry laboratory of the Polytechnic Institute of Bucharest, but developed independently afterwards.

In the same period a group of research under the aegis of the Academy was set up under the leadership of Professor Nenitzescu, which was subsequently to develop into the Centre of Organic Chemistry of today. The latter functioned in the organic chemistry laboratory of the Polytechnic Institute until 1968. Professor Nenitzescu passed away when, after unrelaxing efforts, he had succeeded, only two years before, in having a separate building for this research group, endowed with a complete library, and with modern physico-chemical instruments.

At his Chair and in this Centre of Organic Chemistry he trained a genuine school of fundamental research. New spheres were tackled such as the chemistry of cyclobutane, the mechanism of oxidation reactions, molecular rearrangements involving carbonium ions, polyethylene; the study of the reactions catalyzed by aluminium chloride and of the heterocyclic compounds was also continued. There was an unfailing concern for problems of practical interest. Possessing vast experience and a knowledge of the most difficult and varied experimental techniques, the Professor was always present in the laboratory, closely watching every experiment, interfering efficiently when any of his collaborators found himself in a deadlock.

Possessing uncommon spiritual resources, it was not only his scientific erudition that impressed, but the vast scope of his interests. Many times, after a hard day's labour, at the hour when no new experiment was started, those who had stayed on in the laboratory until this late hour would gather around the Professor who now did not talk chemistry. Those were moments of spiritual delight when he would relate memories or, starting from some trivial fact, the talk would sometimes gradually turn to the vestiges of old civilizations, to art, music, literature etc. He possessed a classical culture unusual for our technical age, but he was also fond of modern literature. He could recite the verses of his favourite poets. He could talk history like a specialist. He admired the impressionists, and also liked to listen to the music of Bach and Mozart.

On returning from travels, from congresses, he would draw in few words the portraits of the great contemporary chemists whom he had met.

He had the knack of knowing people. He admired the thoughts and achievements of his contemporaries sincerely and ungrudgingly as all men with rich spiritual resources are apt to do.

Besides leading his students and collaborators along the subtle and meandering paths of chemistry, the professor often led them along the paths and valleys of the mountains. He would point out to them the beauty of nature, show them the footpaths to follow, speak to them of the flora and of the discipline of mountaineering. His house was always open to his collaborators. Many spent their holidays together with him.

Exacting with himself, he was the same with his collaborators. To be able to follow him, you had to love your profession, understand chemistry and be enthusiastic.

Though in the meantime he had been given numerous tasks and had been made to assume responsibilities, he would not let a day pass without talking things over with his collaborators. In 1965 when, following a heart-attack he was confined to bed, every day he received the visit of his collaborators who came to discuss their results with him. They could all benefit then from his helpful ideas.

The particularly remarkable results obtained by Professor Costin D. Nenitzescu in his activity were highly appreciated both at home and abroad.

In 1940 he was elected corresponding member of the Academy, in 1955 full member, and in the same year Chairman of the Department of Chemical Sciences of the Academy. A member of the Romanian Communist Party since 1962, he was a deputy in the Grand National Assembly until his decease. The activity carried on while holding these functions also illustrated the originality of his ideas, his principled combativeness and his energy. He was awarded several orders and medals : the order Steaua Republicii Socialiste România (the Star of the S.R.R.) 1st class, Meritul Ştiinţific (Scientific Merit) 1st class, the title of Merited Scientist. He was twice awarded the State Prize 1st class (in 1949 and 1951).

Costin D. Nenitzescu was a member of numerous foreign Academies and Chemical Societies : the "Leopoldina" German Academy of Nature Researchers, Halle/Saale (1963) ; the German Academy of Sciences, Berlin (1964) ; the Bavarian Academy of Science, Munich (1965) ; the Saxon Academy of Science, Leipzig (1966) ; the Academy of Science of Moscow (1966) ; the Polish Academy (1967) ; the Czechoslovak Chemical Society (1967) ; the Hungarian Academy of Science (1970).

He was repeatedly invited by great European Universities and Institutes to deliver lectures on the whole of his work. In 1968 he was chosen by the Harvard University (USA) to deliver the "Max Tischler Lecture" for that year, a distinction reserved only for outstanding scientists.

A short time before his decease, he was announced that the Society of German Chemists in the Federal Republic of Germany had awarded him one of the highest distinctions for chemistry, namely the "August Wilhelm von Hofmann Medal".

His whole life and activity proved he was an eminent teacher. To guide, to mould receptive young minds desirous of acquiring knowledge, was one of Professor Nenitzescu's greatest passions. For 42 years he was never absent from the Chair; even during his last illness nothing could stop him from speaking to the students. The perfection his courses reached — they often resembled lectures of a very high scientific level — was not only the result of his remarkable talent as a teacher. In the course of the almost 50 years of activity the aspect of the scientific world had profoundly changed. Professor Nenitzescu never stopped learning keeping abreast with the progress of chemistry. Endowed with exceptional insight, he could easily render the most difficult problems in a clear and simple form, and thus making them accessible to beginners.

The problem of the improvement of higher chemical education was one of his permanent concerns and for years on end, on various occasions, he set forth his ideas on the subject. He held that higher education should supply the student with a thorough knowledge of the basic disciplines and especially teach him the scientific method.

His well-known Treatise on Organic Chemistry present in the library of any chemist or of anyone interested in chemistry, continually improved and abreast with the progress in science in the six editions brought out from 1928 to 1968, is considered one of the best of its kind. Based on an original classification and drawn up with particular didactic talent, the treatise facilitates the access to original literature and acquaints the reader with the theoretical and preparative problems of organic chemistry. He introduced a unitary Romanian nomenclature for chemistry which was adopted by specialists and was generalised in the whole country.

Ever since his first Course on General Chemistry was litographed in 1928, his interest for this never flagged. In 1949 the new conceptions that had appeared in the physico-chemical sciences made him to publish his treatise on General Chemistry. Here again, like in his other books, he brought a note of originality. The General Chemistry is now at its third edition.

In the period 1951—1952, Costin D. Nenitzescu elaborated the first two volumes of the Handbook of the Chemical Engineer, a collection of physico-chemical data which were acutely needed.

In the years 1968—1970 Costin D. Nenitzescu dealt with the problem of handbooks for secondary schools. He took upon himself this great responsability "since there was a too large gap between secondary schoolchildren's knowledge and what was expected of them in their first year as students", the Professor would say. These handbooks offered school children a selected material, concise and logically arranged, enabling young people from their very first contact with chemistry to become acquainted with the fundamental ideas of chemistry in their modern form.

Professor Nenitzescu's life was a permanent struggle. His scientific and didactic prestige were the result of persevering labour but the joy of success was often mingled with bitterness. Until the last moment of his life he took part in all the stirring events connected with his preocupations. Though ill in the last few years, he took no account of the doctors who prescribed he should rest. On the contrary, he seemed to concentrate his spiritual and physical resources tenfold, to devote himself intensely to his work.

A great lover of nature, the Bucegi mountains were one of the passions of his life. His desk was in front of a window through which he could see the woods and the rocky heights. He went there to rest while never stopping his work. There he wrote many chapters of his books, many of his papers.

...... One day he had a stroll in the woods, he picked some flowers and in the evening added a few lines to his latest book. At dawn his heart stopped beating. On his desk his pencil was left lying on a manuscript page...

SCIENTIFIC ACTIVITY

From the beginning of his scientific activity, Professor Costin D. Nenitzescu was engaged with research on the chemistry of hydrocarbons. His interest was equally aroused by problems related to the origin, composition and technology of Romanian petroleum, and by many fundamental aspects in the field of hydrocarbons.

In the years 1930–1940 one of his main areas of research took shape, namely the reactions catalyzed by aluminium chloride. Professor Nenitzescu was one of the first to investigate systematically the action of aluminium chloride on saturated hydrocarbons (alkanes and cycloalkanes). Many of the results thus obtained belong now to classical chemistry and may be found in any textbook of organic chemistry.

Another field in which his achievements are generally recognized is that of cyclobutane. His audacious aim here was the synthesis of cyclobutadiene. During the thrilling race toward this target (1956–1970) many new facts were found which subsequently enriched the small rings chemistry.

The name of Professor Nenitzescu is also connected with the chemistry of indole, by the original syntheses accomplished at the start of his scientific career (1925–1929), and by the contributions which followed.

The mechanism of oxidation reaction, the molecular rearrangements, the elimination reactions, the polymerization of ethylene, are further aspects, among many others, of the outstanding, multilateral scientific activity of Professor Nenitzescu.

REACTIONS CATALYZED BY ALUMINIUM CHLORIDE

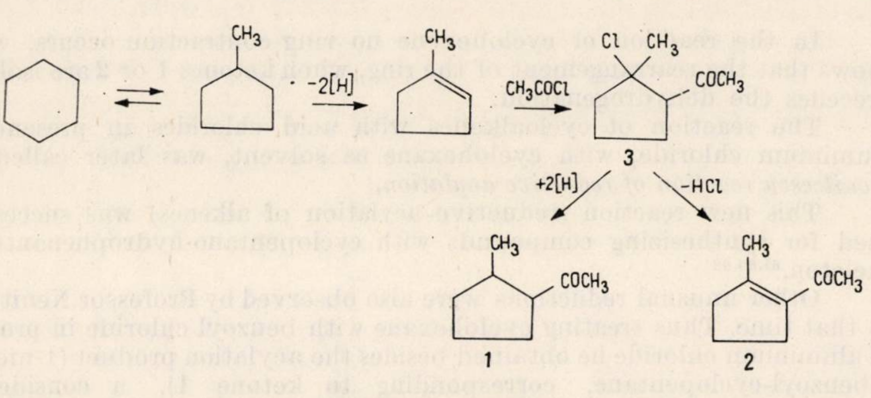
Professor Nenitzescu was one of the first chemists, not only chronologically, but also by his achievements, who showed that the saturated hydrocarbons, generally considered as unreactive, could undergo unusual chemical changes when treated with aluminium chloride.

Some of his remarkable contributions in the field of reactions catalyzed by aluminium chloride are: intermolecular hydride ion transfer, the demonstration of the necessary presence and the role of cocatalysts (water) in the isomerization of alkanes and cycloalkanes, the preparation of saturated ketones by reductive acylation of saturated and unsaturated hydrocarbons, the preparation of pyrrilium salts by diacylation of alkenes.

As it often happens in research, the first observations were made in the course of experiments with a different aim. In 1930, trying to prepare acetophenone by treating with acetyl chloride and aluminium chloride a fraction of Romanian oil rich in aromatic hydrocarbons, Professor Nenitzescu obtained saturated ketones [15] besides the expected aromatic ones. The former could only result from the saturated components of the oil. The formation of ketones by the Friedel-Crafts reaction using an oil fraction rich in cycloalkanes had also been mentioned by Zelinski in 1899, but their structure was not established so that the result passed unnoticed.

Starting from his observation, Professor Nenitzescu undertook the systematic exploration of this field. Treating pure cyclohexane with acetyl chloride and aluminium chloride he obtained the saturated ketone **1** with cyclopentane ring. In this reaction the condensation was therefore accompanied by ring contraction of cyclohexane.[19,27] Methylcyclohexanes were found to behave similarly.[48] In the case of cyclopentane no ring contraction was evidenced.[25] The formation of ketones from normal alkanes (pentane, hexane, heptane) was also found to be accompanied by chain isomerization.[38]

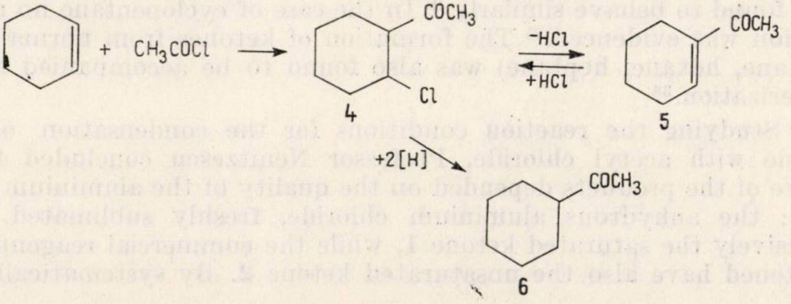
Studying the reaction conditions for the condensation of cyclohexane with acetyl chloride, Professor Nenitzescu concluded that the nature of the products depended on the quality of the aluminium chloride used : the anhydrous aluminium chloride, freshly sublimated, yielded exclusively the saturated ketone **1**, while the commercial reagent slightly moistened have also the unsaturated ketone **2**. By systematically "poisoning" aluminium chloride with water, acetone or phosphorus oxichloride, the reacion was directed towards the exclusive formation of the unsaturated ketone.[26] Later on this remarkable observation will provide the explanation for other apparently contradictory facts signalled in the literature.[28,173]



The mechanism proposed by Professor Nenitzescu in 1934 to account for the formation of ketone **1** from cyclohexane, involves as a first step the isomerization of cyclohexane to methylcyclopentane, followed by dehydrogenation to the corresponding alkene. The latter then reacts with the acid chloride yielding β-chloroketone **3**, which then gives rise either to the unsaturated ketone **2** or the saturated ketone **1**.[33,48] To substantiate this mechanism he undertook a careful investigation of each step.

The intermediate formation of chloroketone **3** was proved by its isolation from the reaction medium as well as by obtaining saturated ketones from β-haloketones on treatment with cyclohexane and aluminium chloride.[45] Latter on the effect of cycloalkene ring size in the acylation reaction was also investigated.[105]

The intermediary of alkenes in this reaction was proved by condensing cyclohexene with acetyl chloride, using cyclohexane as solvent. The products which he isolated were either the unsaturated ketone **5** or the saturated ketone **6**, depending on the "poisoned" or anhydrous aluminium chloride used.[45]



In the reaction of cyclohexene no ring contraction occurs, which shows that the rearrangement of the ring, when ketones **1** or **2** are isolated, precedes the dehydrogenation.

The reaction of cycloalkenes with acid chlorides in presence of aluminium chloride, with cyclohexane as solvent, was later called the *Nenitzescu reaction of reductive acylation.*

This new reaction (reductive acylation of alkenes) was succesfully used for synthesizing compounds with cyclopentano-hydrophenanthrene skeleton.[64,66,68]

Other unusual reductions were also observed by Professor Nenitzescu at that time. Thus treating cyclohexane with benzoyl chloride in presence of aluminium chloride he obtained besides the acylation product (1-methyl-2-benzoyl-cyclopentane, corresponding to ketone **1**), a considerable amount of benzaldehyde.[19] The latter could only result by a reduction:

$$C_6H_5-COCl + 2[H] \longrightarrow C_6H_5-CHO + HCl$$

In the same paper [19] he mentioned also that alkyl halides (ethyl, propyl, isopropyl, isobutyl, cyclohexyl chloride and even carbon tetrachloride), treated with aluminium chloride in cyclohexane, are reduced to the corresponding saturated hydrocarbns, with vigorous evolution of hydrogen halide :

$$R-Cl + 2[H] \longrightarrow R-H + HCl$$

Even some inorganic halides such as arsenic and phosphortrichloride and thionyl chlorides are reduced to elementary arsenic, phosphorus and sulfur [34] :

$$AsCl_3 + 3\,[H] \longrightarrow As + 3\,HCl$$

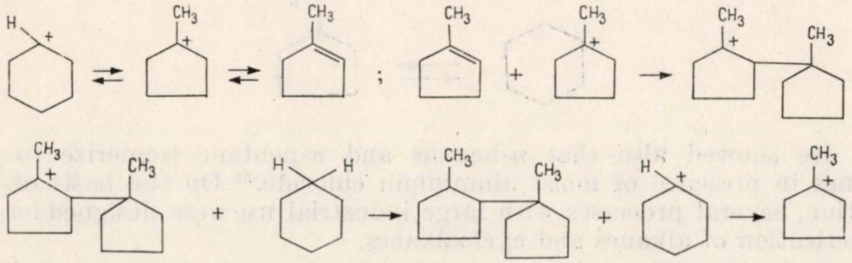
What is the origin of the hydrogen necessary for these reductions?

The answer to this question was found only when, using cyclohexane as a solvent, a mixture of hydrocarbons $C_{12}H_{22}$, $C_{18}H_{32}$, $C_{24}H_{42}$ was isolated, in which the first one was the major component.

$$2\,C_6H_{12} \longrightarrow C_{12}H_{22} + 2[H]$$

In order to account for the formation of these hydrocarbons as well as for the reductions observed, Professor Nenitzescu admitted a transfer of hydrogen in a "very reactive form" from the saturated hydrocarbon used as a solvent to the halocompound.[19] This was the first mention (1931) of an *intermolecular hydride ion transfer*, as this reaction will be called later.

He proposed as early as 1932 a chain mechanism [25] for the formation from cyclohexane of dehydrogenation-dimerization and polymerization products respectivelly; in 1945 the significant steps of the reaction were shown by him to be the hydride ion transfer and the isomerization of the intermediate carbonium ions.[70]

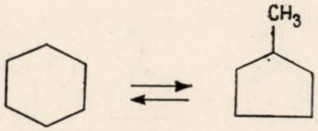


According to the above scheme, the hydrocarbon $C_{12}H_{22}$ would be a dimethyldicyclopentil; later an isomeric structure was proposed for this compound.[198]

Professor Nenitzescu showed that the dehydrogenation-polymerization process may also occur in the absence of the halocompounds [70] (the usual hydrogen-acceptors). In this case their role is taken over by the saturated hydrocarbon itself, which undergoes reductive cleavage. This reaction occurs at higher temperature.

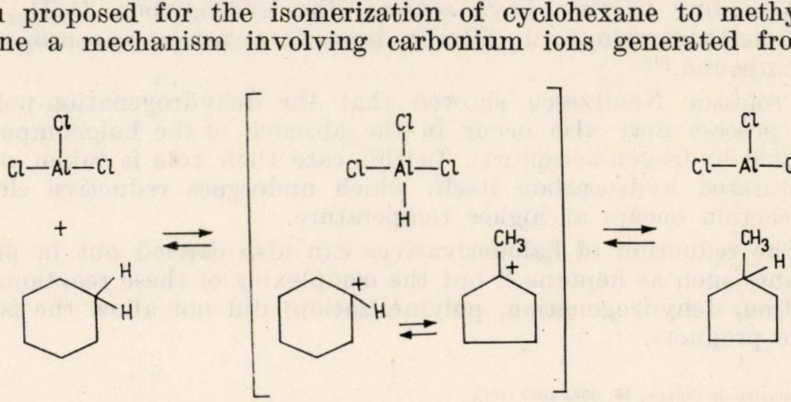
The reduction of haloderivatives can also carried out in presence of alkanes such as heptane,[31] but the complexity of these reactions (fragmentation, dehydrogenation, polymerization) did not allow the isolation of pure products.

The isomerization of alkanes and cycloalkanes was studied in connection with the ring contraction observed in the condensation of acid chlorides with cyclohexane. Aschan (1902) noticed the formation of methylcyclopentane from cyclohexane, on treatment with aluminium chloride, but this result could not be reproduced by Grignard (1924). Resuming the experiment (1933), Professor Nenitzescu obtained, even at the first attempt, the same results as Aschan. Intending to improve the reaction conditions, he repeated the experiment using freshly sublimated aluminium chloride. Unexpectedly the cyclohexane was recovered unchanged. Carefully runs showed that these contradictory results were not due to any experimental inaccuracy; with non purified aluminium chloride the reaction proceeded normally, while with freshly sublimated aluminium chloride no isomerization took place. Now Grignard's failure was suddenly explained. The discoverer of organo-magnesium compounds had worked under perfectly anhydrous conditions. Using freshly sublimated aluminium chloride to which controlled amounts of water were added Professor Nenitzescu established that *isomerization occurs only in presence of water.*[28] This is the first observation mentioned in the literature which emphasizes the necessity of a *cocatalyst in the isomerization of saturated hydrocarbons catalyzed by aluminium chloride.* In the same paper he stated that the isomerization is reversible, leading to an equilibrium mixture which can be reached from either side; at boiling point, the mixture was found to contain 75% cyclohexane and 25% methylcyclopentane.[28]



He showed also that *n*-hexane and *n*-pentane isomerize to isoalkanes in presence of moist aluminium chloride.[31] On the basis of this reaction, several processes with large industrial use were designed for the isomerization of alkanes and cycloalkanes.

In 1944 (the paper appeared only in 1945),[70] Professor Nenitzescu proposed for the isomerization of cyclohexane to methylcyclopentane a mechanism involving carbonium ions generated from the

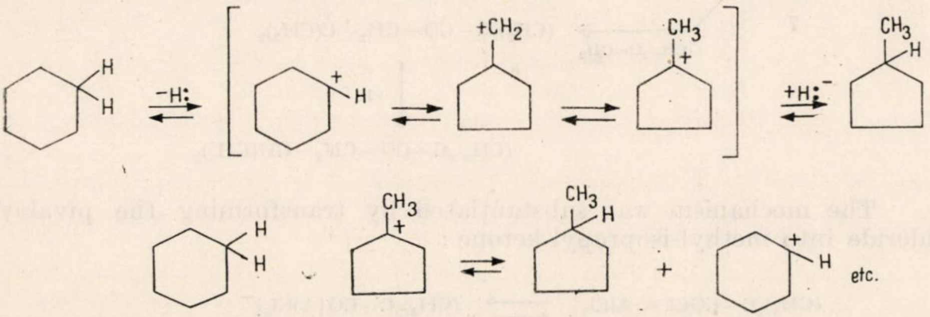


saturated hydrocarbons by loss of a "negative hydrogen ion". Professor Nenitzescu learned much later, because of the interruption in the circulation of journals due to the war, about P. D. Bartlett's paper on carbonium ion role as an acceptor in intermolecular hydride ion transfer, which appeared in 1944.

No mechanism for the activation of aluminium chloride by water could be advanced at that time. But there were still so many facts which needed an explanation ! Professor Nenitzescu tried for years to interpret satisfactorily the role of the cocatalyst discovered by him. In 1955 he started from the hypothesis (based upon some analogies from the literature) that water forms with aluminium chloride a strong protic acid, $H^+[AlCl_3OH]^-$, which could be capable of abstracting a hydride ion from the hydrocarbon ; hydrogen is thus evolved and a carbonium ion is formed.

$$R-H + H^+[AlCl_3OH]^- \longrightarrow R^+[AlCl_3OH]^- + H-H$$

Treating cyclohexane or other saturated hydrocarbon [81] with moist aluminium chloride he found that hydrogen, in small amounts, appears only at the beginning of the reaction. The role of the activator is to initiate the chain reaction, producing the first carbonium ions ; the latter are rearranged and then stabilized by hydride ion abstraction, thus taking over the role of the protic acid.[81]



The alkanes behave similarly, but in this case the reaction is more complicated since bond breaking and polymerization occur.[81]

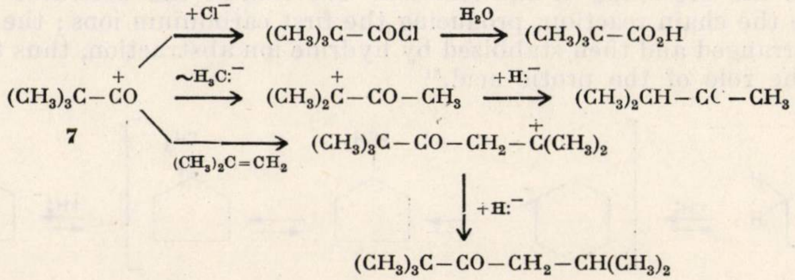
The results of Professor Nenitzescu's investigations of the saturated hydrocarbons acylation [19] draw the attention of the German chemist H. Hopff. The exchange of ideas and discussions led to a close collaboration in the study of the mechanism of the *reaction of carbon monoxide with alkanes and cycloalkanes* in presence of aluminium chloride. Hopff had established that in this reaction three compounds are formed : an acid and two ketones. According to the initial interpretation (1936), they admitted, by analogy with the mechanism of cyclohexane acylation, the intermediate formation of a tertiary aldehyde (resulting from an abnormal addition of the hypothetical formyl chloride to the alkene).[46] Although the experimental arguments seemed to confirm this mechanism, Professor Nenitzescu resumed in 1959 this work, starting from the idea of a direct reaction between carbon monoxide and a carbonium ion derived from the hydrocarbon. The results thus obtained confirmed this hypothesis and led to a new mechanism,[118] formulated below for isobutane. The hydride ion abstraction gives rise to a carbonium ion which partly reacts with carbon monoxide yielding the acyl ion 7, and partly eliminates a proton leading to isobutene.

$$(CH_3)_3CH \underset{+H:^-}{\overset{-H:^-}{\rightleftarrows}} (CH_3)_3C^+$$

$$(CH_3)_3C^+ \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} (CH_3)_2C{=}CH_2$$

$$(CH_3)_3C^+ + :C{\equiv}O: \rightleftarrows \underset{\mathbf{7}}{(CH_3)_3C{-}\overset{+}{C}{\equiv}O: \leftrightarrow (CH_3)_3C{-}\overset{+}{C}{=}O:}$$

The acyl ion 7 could react in three different ways, leading thus to the reaction products :



$$\begin{array}{l} (CH_3)_3C{-}\overset{+}{CO} \xrightarrow{+Cl^-} (CH_3)_3C{-}COCl \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3C{-}CO_2H \\ (CH_3)_3C{-}\overset{+}{CO} \xrightarrow{\sim H_3C:^-} (CH_3)_2\overset{+}{C}{-}CO{-}CH_3 \xrightarrow{+H:^-} (CH_3)_2CH{-}CO{-}CH_3 \\ (CH_3)_3C{-}\overset{+}{CO} \xrightarrow[(CH_3)_2C=CH_2]{} (CH_3)_3C{-}CO{-}CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{+H:^-} (CH_3)_3C{-}CO{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2 \end{array}$$

7

The mechanism was substantiated by transforming the pivaloyl chloride into methyl-isopropyl-ketone :

$$(CH_3)_3C{-}COCl + AlCl_3 \rightleftarrows (CH_3)_3C{-}\overset{+}{CO}[AlCl_4]^-$$

$$(CH_3)_3C{-}\overset{+}{CO}[AlCl_4]^- \xrightarrow{\sim H_3C:^-} (CH_3)_2\overset{+}{C}{-}CO{-}CH_3[AlCl_4]^-$$

$$(CH_3)_2\overset{+}{C}{-}CO{-}CH_3[AlCl_4]^- \xrightarrow{+2[H]} (CH_3)_2CH{-}CO{-}CH_3 + AlCl_3 + HCl$$

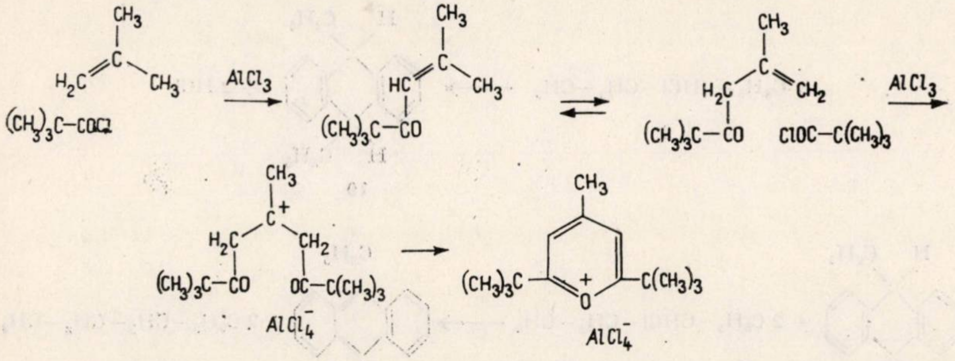
Treating *tert.*-butyl chloride with aluminium chloride and carbon monoxide he obtained pivalic acid and *tert.*-butyl-isobutenyl-ketone :

$$(CH_3)_3C{-}Cl + CO \rightleftarrows (CH_3)_3C{-}COCl$$

$$(CH_3)_3C{-}Cl \rightleftarrows (CH_3)_2C{=}CH_2 + HCl$$

$$(CH_3)_3C{-}COCl + H_2C{=}C(CH_3)_2 \rightleftarrows (CH_3)_3C{-}CO{-}CH{=}C(CH_3)_2 + HCl$$

In this reaction he observed for the first time a *diacylation* reaction of isobutene, leading to a pyrilium salt.[119] This could result only from the acid chloride and the alkene, which appear as intermediates in the course of the condensation with carbon monoxide.



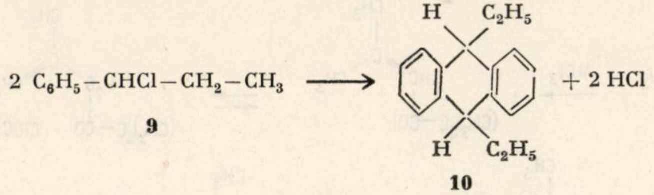
The reaction of di-acylation leading to pyrilium salts was extended to other acyclic or cyclic alkenes, as well as to alcohols and alkyl halides which can generate alkenes. These compounds may react with various acid chlorides or anhydrides in presence of Lewis acids, leading to a large variety of substituted pyrilium salts. The reaction is used in practice for synthesizing pyrilium salts. [119,156,193,199] Products of *triacylation* were also obtained in the course of these studies.[154,171]

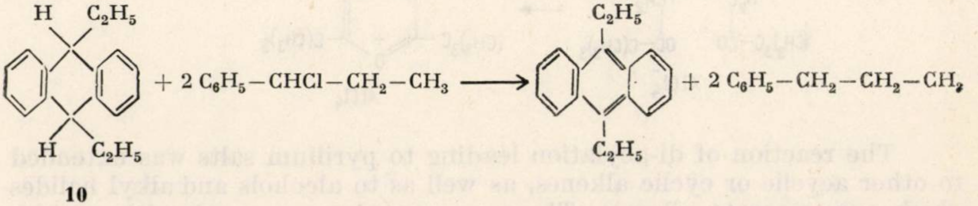
The first paper in which Professor Nenitzescu demonstrated the *hydride ion transfer from side chains of some arylalkanes*, had as a starting point a reaction mentioned in the literature as early as 1883. In this reaction, condensation of benzene with allyl chloride in presence of aluminium chloride yields, in addition to 1.2-diphenylpropane, *n*-propylbenzene instead of allylbenzene as it would be expected.

$$\begin{tikzcd}
C_6H_6 + ClCH_2-CH=CH_2 \arrow[r] & {[C_6H_5-CH_2-CH=CH_2]} \arrow[d] \\
{[C_6H_5-CHCl-CH_2-CH_3]} & {[C_6H_5-CH_2-CHCl-CH_3]} \arrow[l] \\
\mathbf{9} & \mathbf{8}
\end{tikzcd}$$

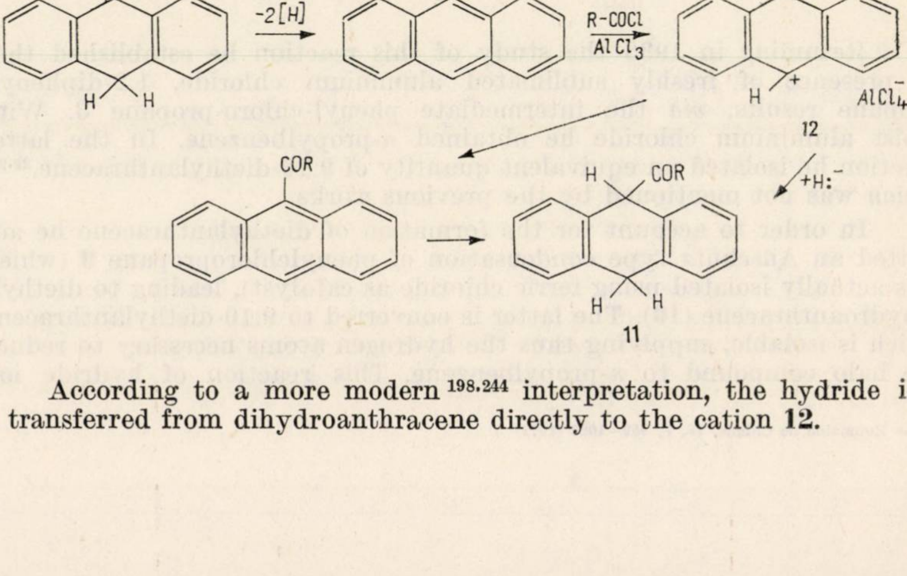
Resuming in 1933 the study of this reaction he established that in presence of freshly sublimated aluminium chloride, 1.2-diphenylpropane results, *via* the intermediate phenyl-chloro-propane **8**. With moist aluminium chloride he obtained *n*-propylbenzene. In the latter reaction he isolated an equivalent quantity of 9.10-diethylanthracene,[29,244] which was not mentioned by the previous works.

In order to account for the formation of diethylanthracene he admitted an Anschütz type condensation of phenylchloropropane **9** (which was actually isolated using ferric chloride as catalyst), leading to diethyldihydroanthracene (**10**). The latter is converted to 9.10-diethylanthracene which is isolable, supplying thus the hydrogen atoms necessary to reduce the halo compound to *n*-propylbenzene. This reaction of hydride ion transfer, observed for the first time in the synthesis of an anthracene derivative, rationalized similar Anschütz synthesis.


$2\ C_6H_5-CHCl-CH_2-CH_3$
9
H
C_2H_5
H
C_2H_5
$+ 2\ HCl$
10

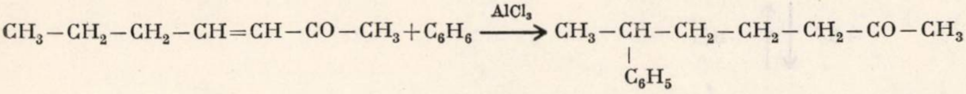

H
C_2H_5
H
C_2H_5
10
$+ 2\ C_6H_5-CHCl-CH_2-CH_3$
C_2H_5
C_2H_5
$+ 2\ C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$

Another unusual reaction of arylalkanes was observed in 1939.[59,224] Studying the acetylation and benzoylation of 9.10-dihydroanthracene he could not obtain 2-acyl-dihydroanthracene, as expected by analogy with tetraline; the actual products were 9-acetyl- and 9-benzoyl-9.10-dihydroanthracene respectively. This reaction, curious at first sight, was explained by admitting again an intermolcular hydride ion transfer. The proposed mechanism was the following: a small quantity of dihydroanthracene reduces the acylchloride to an aldehyde, the anthracene thus formed undergoes a normal Friedel-Crafts acetylation of position 9, yielding 9-acylanthracene; the latter is reduced *via* a chain mechanism on the expense of dihydroanthracene, yielding the dihydroderivative 11[244]:

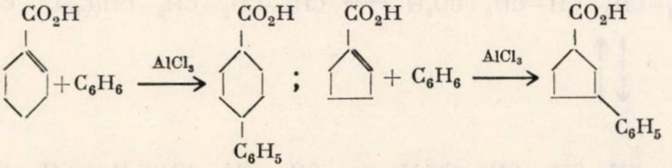

H
H
H
H
-2[H]
R-COCl
AlCl₃
H
COR
+
H
AlCl₄⁻
12
+H:⁻
COR
H
COR
H
H
11

According to a more modern[198,244] interpretation, the hydride ion is transferred from dihydroanthracene directly to the cation 12.

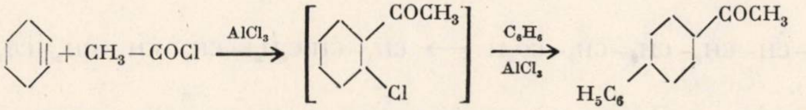
In several works started in 1935 and continued in the following years, Professor Nenitzescu established that in the course of Friedel-Crafts reactions of ketones and α,β-unsaturated acids, the *phenyl groups*, instead of attaching itself to the β position on the chain, is bound *to a position more remote* from the carbonyl or carboxyl group.[39.50]



$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CO-CH_3+C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-CO-CH_3$$



Treating cyclohexene with acetyl chloride and aluminium chloride in benzene, he obtained 1-acetyl-4-phenylcyclohexane instead of the expected 1-acetyl-2-phenylcyclohexane [39] :

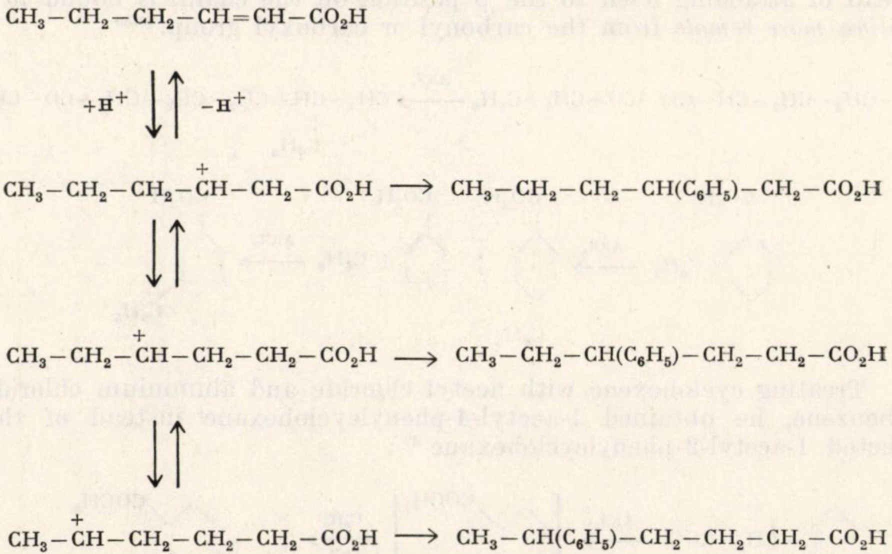


He found later that this effect is exerted not only by carbonyl or carboxyl groups but also by the methoxy group from α, β-unsaturated ethers [47] or by a halo atom; from 1.2-dibromo-cyclohexane and benzene be obtained 1.3- and 1.4-diphenylcyclohexane.[49.62] In the absence of benzene, the isolated products were 1.3- and 1.4-dibromocyclohexane.[109]

Admitting that in the course of these Friedel-Crafts reactions the intermediate is a halocompound (resulted from alkenes and hydrogen chloride or acid chloride), the migration of the halo atom was attributed (1937–1940) to a repulsion of the positive charge of the carbonium ion by the electron-attracting groups. In order to find how far this effect manifests itself along the chain, he investigated the behaviour of unsaturated acids with longer chains. Working with non-2-enoic acid, benzene and aluminium chloride he found among the reaction products 8-phenylnonanoic acid, while from oleic and elaidic acids, 17-phenyl-stearic acid was obtained.[151] He established thus that the migration can occur as far as the last but one carbon atom of the chain.

Later, using modern means of investigation, he resumed some works of the earlier period in order to find additional reaction products, which were to be expected.

Working with hex-2-enoic acid he evidenced, in addition to the 5-phenyl-capronic acid previously isolated,[63] the presence of 3- and 4-phenyl-capronic acid in the reaction mixture.[211] The formation of these acids was attributed to a sequence of hydride ion migrations.[99,211] For hex-2-enoic acid the reactions were formulated as follows:



$$\begin{tikzcd}
CH_3-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CO_2H \arrow[d, shift right, "+H^+"'] & \\
CH_3-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2-CO_2H \arrow[u, shift right, "-H^+"'] \arrow[r] \arrow[d, shift right] & CH_3-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CO_2H \\
CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_2-CO_2H \arrow[u, shift right] \arrow[r] \arrow[d, shift right] & CH_3-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-CO_2H \\
CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H \arrow[u, shift right] \arrow[r] & CH_3-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H
\end{tikzcd}$$

At the same time he established that the reaction carried out at higher temperature (80°) leads to mixtures of bicyclic ketones; these are formed by an intramolecular condensation, in presence of aluminium chloride, of the phenyl-alkyl-carboxylic acids resulted in the first stage.

In more recent, unpublished works he investigated the behaviour of cycloalkylidene acetic acids. The results obtained confirmed the hydride ion transfer within rings of various sizes. Thus from cyclopentylidene acetic acid he obtained at low temperature *cis-* and *trans-*2-phenylcyclopentylacetic acids together with *cis*-3-phenylcyclopentylacetic acid, while at higher temperature tricyclic ketones resulted. In the case of the cyclobutylidene acetic acids he observed an intramolecular hydride ion transfer. The reaction is accompanied here by ring opening through intermolecular hydride ion transfer, leading finally to the isomeric phenyl-hexanoic acids; in these reactions the hydrogen donor was also isolated.

The mechanism of the aromatic ring alkylation

The isomerization of phenylalkanes. Professor Nenitzescu showed that in a Friedel-Crafts alkylation two types of isomerization occur: an isomerization of the alkyl group which precedes the reaction with the aromatic component, and a subsequent isomerization of the arylalkanes formed.[108] The alkylation reaction of the aromatic component is kinetically controlled and may occur in the absence of water.[127,168,192]

The second isomerization, that of the arylalkanes, takes place only in the presence of moist aluminium chloride; this is thermodinamically controlled reaction. The final products contain phenyl groups bounded to primary (or secondary) carbons not to tertiary (or secondary) ones, as in the initial products of alkylation. Professor Nenitzescu showed that this subsequent isomerization of the phenylalkanes accounts for the abnormal products of this Friedel-Crafts reaction, reported earlier in the literature.

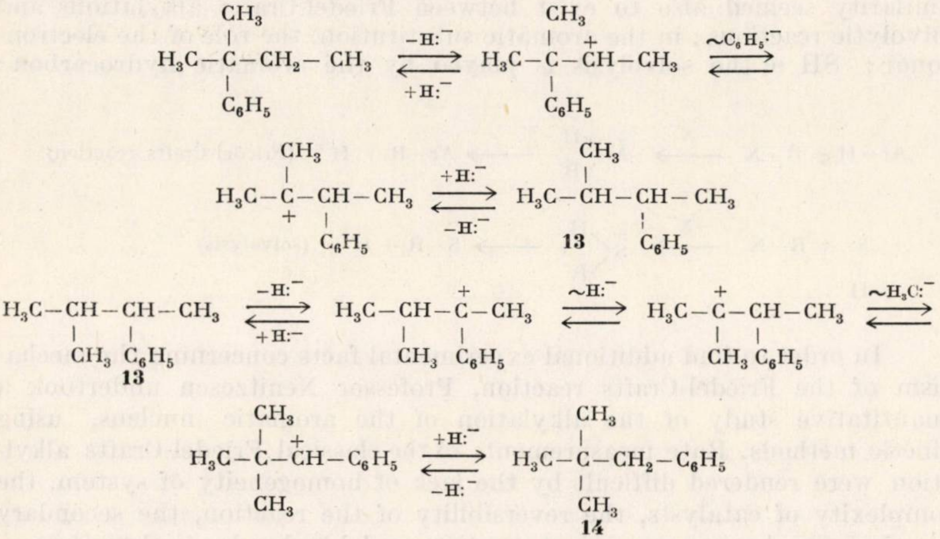
These conclusions were supported by results obtained in the study of phenylalkanes and diphenylalkanes isomerization.[108,125,127,162,168,192]

Professor Nenitzescu demonstrated that the isomerization of propylbenzene is a thermodinamically controlled reaction leading to an equilibrium which could be reached from either side,[108] i.e. also by isomerization of isopropylbenzene to *n*-propylbenzene. The reverse isomerization had been observed a little earlier (Roberts, 1957).

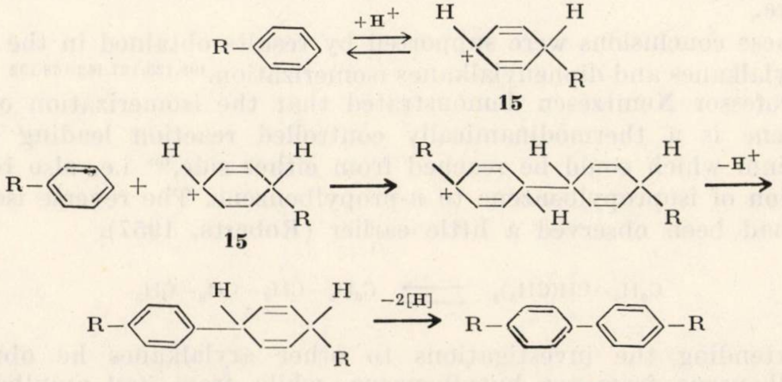
$$C_6H_5-CH(CH_3)_2 \rightleftarrows C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$$

Extending the investigations to other arylalkanes he obtained isobutylbenzene from sec.-butylbenzene, while from *tert.*-amylbenzene he isolated 3-methyl-2-phenyl-butane (**13**) (under mild conditions) and neopenthylbenzene (**14**) (under more energetic conditions). As regards the mechanism of these reactions, Professor Nenitzescu admitted first a hydride ion abstraction by the protic acid $H^+[AlCl_3OH]^-$ followed by rearrangement of the carbonium ion.

In the following scheme the reactions for *tert.*-amylbenzene are formulated:



The mechanism of Scholl reaction. In order to demonstrate that the Scholl reaction proceeds through a normal electrophilic substitution of the aromatic hydrocarbon by its conjugated acid, **15**, Professor Nenitzescu carried out the reaction in presence of pure protic acids such as benzenesulphonic acid; the dihydroderivative **16** is converted to diarylderivative **17**, by an intermolecular hydride ion transfer.[106,123,197]



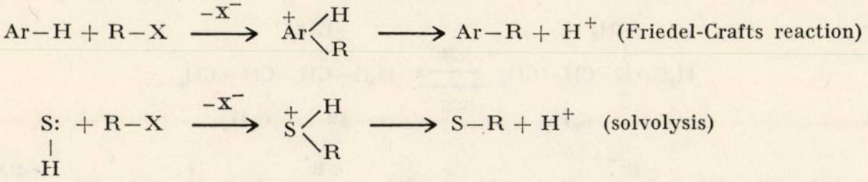
15

15

16

17

Friedel-Crafts reactions catalyzed by benzenesulphonic acid. At the time when Professor Nenitzescu started to investigate this field (1953), it was generally assumed that in the aromatic substitution, as well as in the nucleophilic substitution at the saturated carbon, there is a continuous spectrum of mechanisms ranging from bimolecular substitution (for primary derivatives) to unimolecular substitution (for tertiary derivatives). A similarity seemed also to exist between Friedel-Crafts alkylations and solvolytic reactions; in the aromatic substitution, the role of the electron-donor: SH of the solvolysis is played by the aromatic hydrocarbon:



$$\mathrm{Ar{-}H + R{-}X \xrightarrow{-X^-} \overset{+}{Ar}\begin{smallmatrix}H\\R\end{smallmatrix} \longrightarrow Ar{-}R + H^+}\ \text{(Friedel-Crafts reaction)}$$

$$\underset{\substack{|\\ \mathrm{H}}}{\mathrm{S:}} + \mathrm{R{-}X \xrightarrow{-X^-} \overset{+}{S}\begin{smallmatrix}H\\R\end{smallmatrix} \longrightarrow S{-}R + H^+}\ \text{(solvolysis)}$$

In order to find additional experimental facts concerning the mechanism of the Friedel-Crafts reaction, Professor Nenitzescu undertook a quantitative study of the alkylation of the aromatic nucleus, using kinetic methods. Rate measurements of the classical Friedel-Crafts alkylation were rendered difficult by the lack of homogeneity of system, the complexity of catalysts, the reversibility of the reaction, the secondary reactions etc. A more convenient reaction model had to be used to circumvent these difficulties. Professor Nenitzescu found that a suitable reaction was the alkylation of aromatic hydrocarbons with akyl benzenesulphonate (Földi, 1928), which could be carried out in dilute solutions and had no secondary reactions.

In 1953 he started to investigate by means of kinetics the condensation of benzyl benzenesulphonate with benzene, in excess of hydrocarbon [79]:

$$C_6H_5-CH_2-OSO_2C_6H_5 + C_6H_6 \xrightarrow{C_6H_5SO_3H} C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + C_6H_5SO_3H$$

He found that the condensation was catalyzed by the benzenesulphonic acid formed in the reaction (autocatalysis), leading quantitatively to diphenylmethane; no side reaction was detected.[82,89] Using a range of aromatic components he found that the reaction rate increased in the order benzene < toulene < xylene, which indicated that the aromatic hydrocarbon was involved in the rate determining step.

The reaction effectuated in excess of hydrocarbon, was found to obey the following rate-law ($R = ArCH_2$; $Bs = C_6H_5SO_2$):

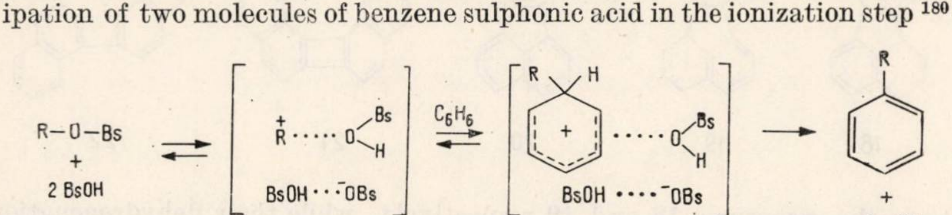
$$v = k[\mathrm{ROBs}][\mathrm{BsOH}]^2$$

A similar expression was found also for the aromatic alkylation with benzylfluoride, chloride and bromide in presence of benzenesulphonic acid, using the hydrocarbon itself as a solvent.[83,120,121]

Experiments carried out with substituted benzyl benzenesulphonates showed that the rate increases in the order $NO_2 < Cl < H < CH_3$.[82] This result was in agreement with the effect of the substituent on the carbonium ion ($Y-C_6H_4-CH_2^+$) stability. Another indication that the formation of the carbonium ion plays an essential role in the rate-determining step was the high negative value found for the Hammett constant, $\rho = -4.17$ (at 50°).

The reaction was subsequently extended, for preparative purposes, to secondary and primary alkyl benzenesulphonates.[91] The results thus obtained provided additional evidence favouring the unimolecular mechanism.

The results of the rate measurements were surprising at first sight. The fact that the aromatic alkylation reaction with alkyl arenesulphonates was found to obey a thirdorder law was accounted for by the participation of two molecules of benzene sulphonic acid in the ionization step [180]:



The properties of the benzenesulphonic acid in benzene were then studied in order to understand its catalytic activity in the above-mentioned reactions. Ebuliometric measurements [93] effectuated in benzene showed that benzenesulphonic acid was associated. It was therefore clear that in the reaction medium, with low polarity, the anion and the cation resulted from ionization were each solvated by a molecule of benzenesulphonic acid. The wide range of ratios of the benzyl benzenesulphonate and the benzenesulphonic acid used in the alkylation of benzene [181] allowed the recalculation of the equilibrium constant for the association of benzenesulphonic acid in benzene. The agreement between the value indirectly found from kinetic measurements and the value determined by ebuliometric measurements was another proof for the proposed mechanism.

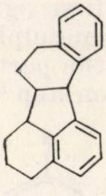
Professor Nenitzescu's investigations in this field shed new light on the aromatic substitution mechanism, as well as on the behaviour of the arenesulphonates and alkyl halides in protic acid media.

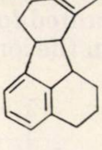
INVESTIGATIONS IN THE CYCLOBUTANE FIELD

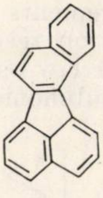
The investigations of Professor Nenitzescu in the cyclobutane field developed in connection with attempts to synthesize cyclobutadiene and understand its chemistry. It seems therefore appropriate to present this topic in relation to various aspects of cyclobutadiene problem.

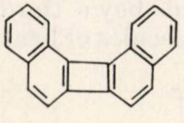
Several notes dating from the early 40's bear witness of his concern about various theoretical aspects of cyclobutadiene. However, his interest for synthetical work in this field was aroused a little later as an extension of his investigations on the reactions catalyzed by aluminium chloride.

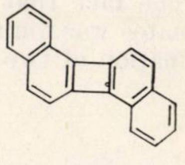
In the years 1943–1945 he established [76] that the two hydrocarbons obtained from tetraline with aluminium chloride (Dansi and Ferri, 1941) or from 1.2-dihydronaphthalene and sulphuric acid (von Braun, 1921)


18


19


20


21


22

have the structures **18** and **19** respectively, while their dehydrogenation product has the structure **20**. The previous formulations involving a cyclobutadiene ring (**21** and **22**) were thus invalidated.

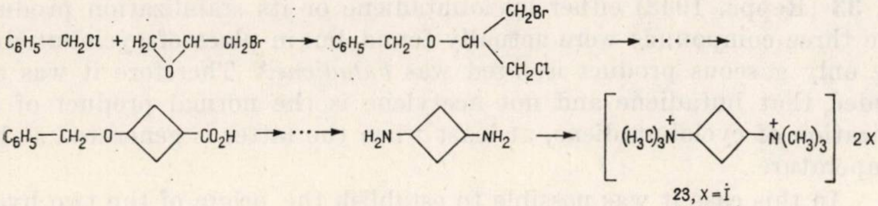
He was temporarily concerned with the synthesis of dibenzobiphenylene derivatives of **21** type. However, soon the interest shifted towards the synthesis of the parent compounds : cyclobutadiene and benzocyclobutadiene.

When the investigations in this field were started (1955), Professor Nenitzescu expressed his belief that "the failure of the earlier attempts to synthesize cyclobutadiene can by no means be regarded as final. Even if this substance were too instable to be obtained in a free state, it is worth investigating methods for its synthesis in order to learn the ways in which it is transformed into stable compounds. We may assume that these are fundamental reactions of the pseudoaromatic cyclic systems of this type"[124].

Investigations on the synthesis of cyclobutadiene. For the synthesis of cyclobutadiene, Professor Nenitzescu investigated, in the course of 15 years, several paths : elimination of XH ($X = Cl, Br, \overset{+}{N}R_3$) with bases, or of halogens with metals from haloderivatives of cyclobutane, thermal decomposition of cyclooctatetraene adducts, and lately cyclodimerization of acetylenes promoted by transition metals.

The results of Willstätter's (1905) and Buchmann's (1942) experiments draw his attention to the fact that in the case of *trans*-1.2-disubstituted cyclobutanes, *cis* elimination is preferred, leading to substituted cyclobutenes. The latter undergo subsequently other transformations yielding the final products. In his first attempts to synthesize cyclobutadiene he started therefore from 1.3-disubstituted cyclobutanes which could lead to the expected diene by any type of elimination.

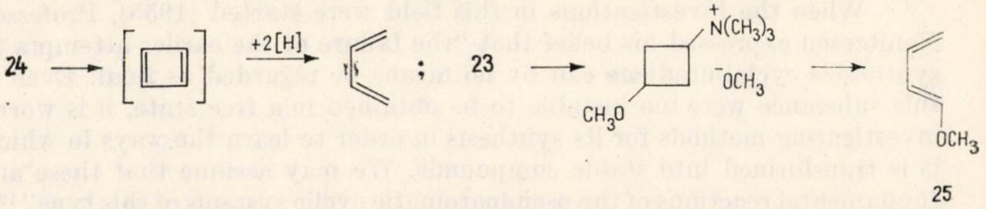
In 1955 he begun to work on the synthesis of 1.3-diamino- and 1.3-dibromocyclobutane. Two years later he succeeded in obtaining the diquaternary salt **23** by a long reaction sequence, in a overall yield of $1-2\,\%$[94].



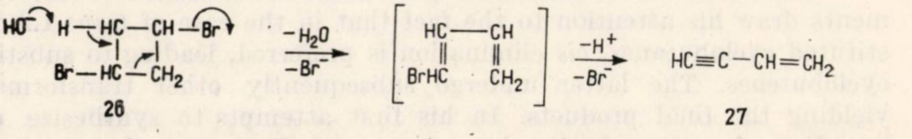
23, X = I
24, X = OH

Hofmann elimination from the diquaternary ammonium base obtained from 1.3-diaminocyclobutane (**24**), led to butadiene as the sole reaction product. The latter was regarded as a "stabilization product" formed from cyclobutadiene which abstracts two hydrogen atoms from the reaction medium, at high temperature.[95]

The salt **23** treated with sodium methoxide yields methoxybutadiene (**25**); this reaction was explained as a three-step process: a substitution followed by degradation and cyclobutene ring opening.[95]



In 1959 he obtained 1.3-dibromocyclobutane (**26**) by isomezation of 1.2-dibromocyclobutane with aluminium chloride. *Base promoted dehydrobromination* of this compound led unexpectedly to *vinylacetylene* (**27**). This reaction was interpreted as an E2-type elimination, accompanied by a ring opening, and not as an isomerization of cyclobutadiene.[155,124]

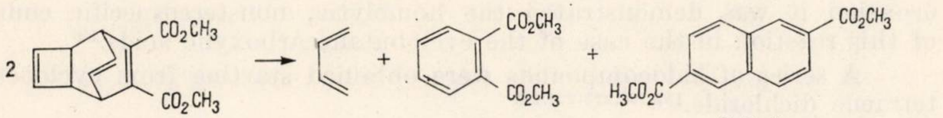


Parallelling the attempts to obtain cyclobutadiene by elimination, Professor Nenitzescu resumed the study of *the thermal decomposition of cyclooctatetraene adducts* with acetylenedicarboxylic ester (**28**), with quinone (**29**) and naphthoquinone (**30**) obtained by Reppe (1948). These adducts were expected to yield in addition to aromatic compounds **31**, **32**, **33** (Reppe, 1948) either cyclobutadiene or its stabilization products. The three compounds were actually found, but in place of cyclobutadiene the only gaseous product isolated was *butadiene*.[95] Therefore it was concluded that butadiene and not acetylene is the normal product of stabilization of cyclobutadiene, at least when the latter is generated at high temperature.

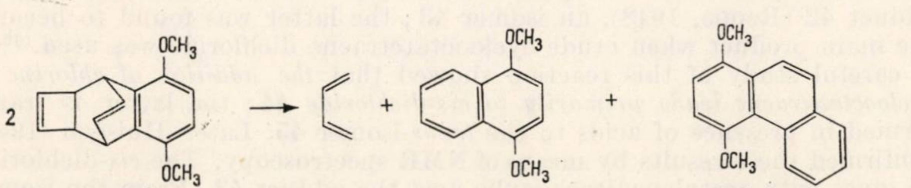
In this case it was possible to establish the origin of the two hydrogens abstracted by cyclobutadiene, when it is stabilized to butadiene. Indeed, careful investigation of the solid products of the thermal decomposition of adducts **28**, **29**, **30**, shows that besides the aromatic derivatives **31**, **32**, **33**, the compounds **34**, **35**, **36** are formed, each of them having two hydrogen atoms less than the adducts from which they originate.

The compounds **34**, **35**, **36** formed the object of separate investigations[95,195] the results of which will be mentioned later on.

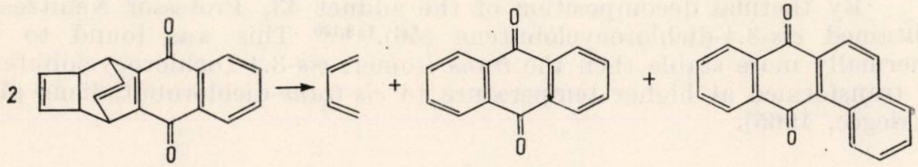
The fact that butadiene was the only product of the reactions studied so far suggested that the attempts to generate cyclobutadiene at


2
CO2CH3
CO2CH3
CO2CH3
CO2CH3
CO2CH3
H3CO2C

$C_{14}H_{14}O_4$ **28** **31** $C_{14}H_{12}O_4$ **34**


2
OCH3
OCH3
OCH3
OCH3
OCH3
OCH3

$C_{16}H_{16}O_2$ **29** **32** $C_{16}H_{14}O_2$ **35**

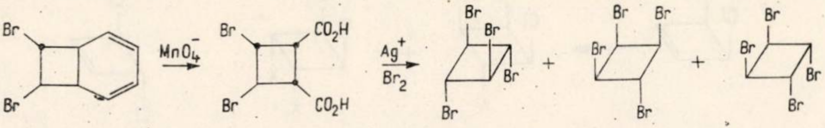


$C_{18}H_{12}O_2$ **30** **33** $C_{18}H_{10}O_2$ **36**

high temperature had no chance of succes. Professor Nenitzescu directed then his attention to the other classical method of alkene preparation, namely *elimination of halogens using metals.*

The haloderivatives of cyclobutane, the preparation of which was itself a matter of investigation, played thus a very important role. The final results proved the formation of cyclobutadiene, and this was evidenced by isolating derivatives or products of stabilization.

The 1.2.3.4-tetrabromocyclobutane stereoisomers **37**, **38** and **39** were obtained by oxidation of cyclooctatetraene dibromide (**40**), followed by bromination-decarboxylation (according to Hunsdiecker) of dibromocyclobutane-dicarboxylic acid (**41**).


Br
Br
MnO4-
Br
Br
CO2H
CO2H
Ag+
Br2
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
+
+

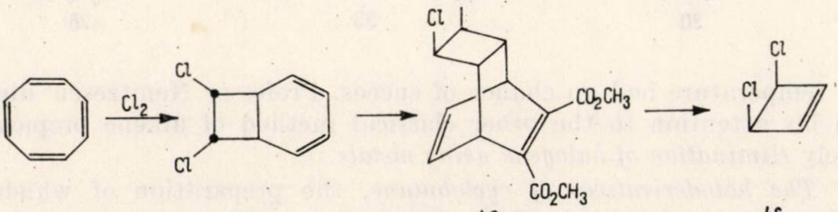
40 **41** **37** **38** **39**

In 1959, from the *all-trans* isomer **37** he obtained a dimer of cyclobutadiene [111,125]; the isomers **38** and **39** were isolated later in the course of studies regarding the mechanism of Hunsdiecker reaction.[229] On this occasion it was demonstrated the homolytic, nonstereospecific course of this reaction in the case of the cyclobutanecarboxylic acids.[115]

A series of halocompounds were obtained starting from cyclooctatetraene dichloride.[183.190.223.224.225]

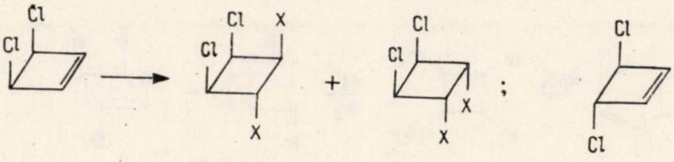
In 1963, Professor Nenitzescu noticed that the cyclooctatetraene dichloride gives with acetylenedicarboxylic ester, besides the known adduct **42** (Reppe, 1948), an isomer **43**; the latter was found to become the main product when crude cyclooctatetraene dichloride was used.[183.190] A careful study of this reaction showed that *the addition of chlorine to cyclooctatetraene leads primarily to cis-dichloride* **44**; the latter is transformed in presence of acids to the *trans*-isomer **45**. Later Huisgen (1965) confirmed these results by means of NMR spectroscopy. The *cis*-dichloride **44** gives with acetylenedicarboxylic acid the adduct **43**. From the isomer **45** one obtains the known adduct **42**.[183.190]

By thermal decomposition of the adduct **43**, Professor Nenitzescu obtained *cis*-3.4-dichlorocyclobutene (**46**).[183.190] This was found to be thermally more stable then the *trans* isomer. *cis*-3.4-Dichlorocyclobutene is transformed at higher temperature to *cis-trans*-dichlorobutadiene (**47**) (Criegee, 1965).



44 43 46

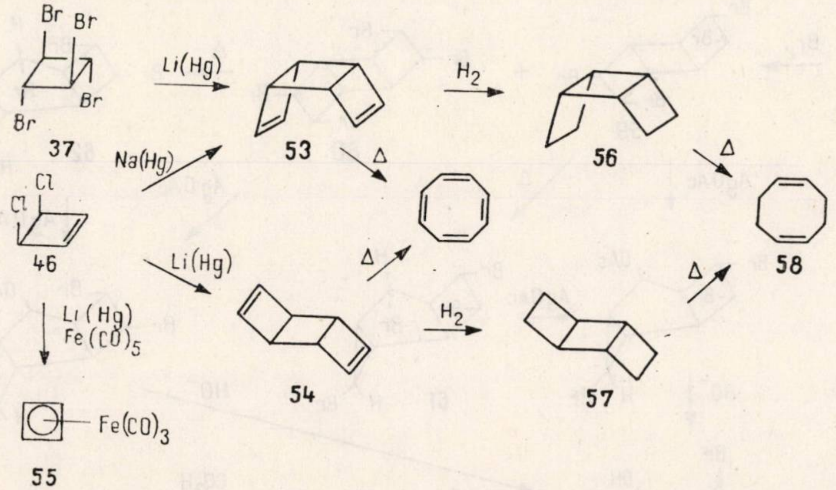
cis-3.4-Dichlorocyclobutene (**46**), currently named the *Nenitzescu dichloride*, became thus an easily accessible starting material for other syntheses.[190.210.222.223] The addition of halogen[223] under heterolytic conditions leads to tetrahalocyclobutanes **48** and **49**, while under homolytic conditions a mixture of **48** and **50** or **49** and **51**, respectively, is obtained.



46 48, X = Cl 49, X = Br 50, X = Cl 51, X = Br 52

Partial dehalogenation of the tetrachloride **48**, carried out with lithium amalgam, led to *trans*-3.4-dichlorocyclobutene (**52**) (1968). Under the same conditions, compounds **49, 50** and **51** yielded *cis*-3.4-dichlorocyclobutene (**46**).[225]

The cyclobutadiene dimers were obtained by dehydrohalogenation of the above mentioned compounds. Complete elimination of halogen with lithium amalgam from *all-trans*-tetrabromocyclobutane (**37**) leads to the *syn*-dimer of cyclobutadiene (*syn*-tricyclo[4.2.0.$0^{2\cdot5}$] octadiene, **53**).[111,152] A few years later the same *syn*-dimer (**53**) was obtained by dehalogenation of *cis*-3.4-dichlorocyclobutene (**46**) with sodium amalgam.[191] It was admitted that in the formation of the *syn*-dimer (**53**) cyclobutadiene appears as intermediate.[111,152] Unexpectedly, the elimination of chlorine from **46** with lithium-amalgam leads to *anti*-tricyclooctadiene **54**; in this case a Wurtz-type reaction was taken into consideration.[191]

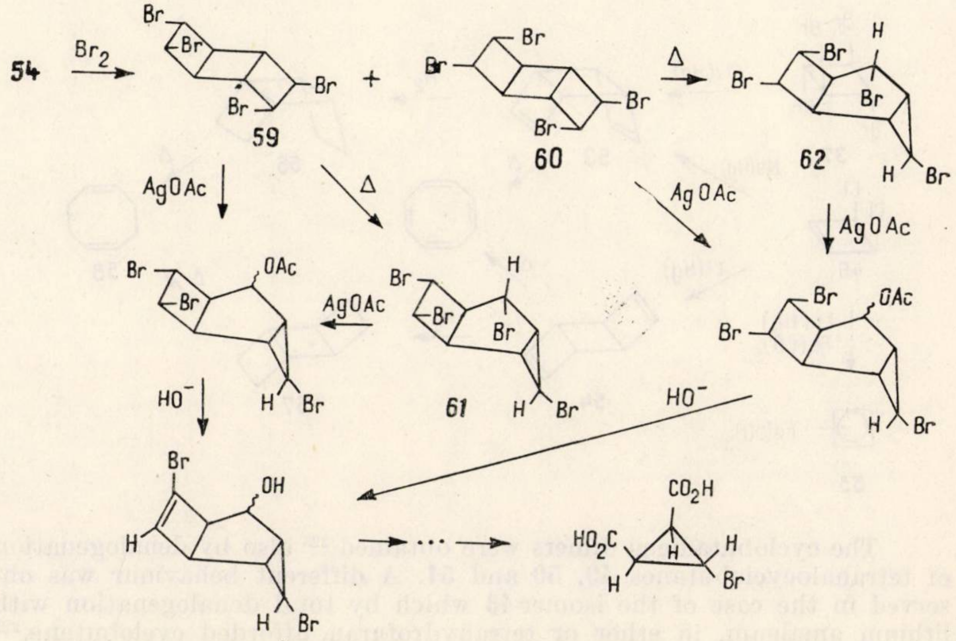


The cyclobutadiene dimers were obtained [225] also by dehalogenation of tetrahalocyclobutanes **49**, **50** and **51**. A different behaviour was observed in the case of the isomer **48** which by total dehalogenation with lithium amalgam, in ether or tetrahydrofuran, afforded cyclobutene.[225] Cyclobutene was also obtained by dehalogenation with lithium amalgam of *trans*-dichlorocyclobutene (**52**); working in acetone, the *anti*-dimer **54** was obtained.

In the course of these experiments a complex was isolated [111] for which the formula $C_4H_4 \cdot AgNO_3$ was initially proposed. Later this was found to be the complexe of the *syn*-dimer (**53**) [188] and not that of cyclobutadiene as it was first believed.[182] A complex of cyclobutadiene with iron carbonyl, $C_4H_4 \cdot Fe(CO)_3$ (**55**) was obtained in 1967 by dehalogenation of *cis*-dichlorocyclobutene (**46**) with lithium amalgam in presence of iron pentacarbonyl. The same complex had been obtained before by treating the *Nenitzescu dichloride* with iron enneacarbonyl (R. Pettit, 1965).

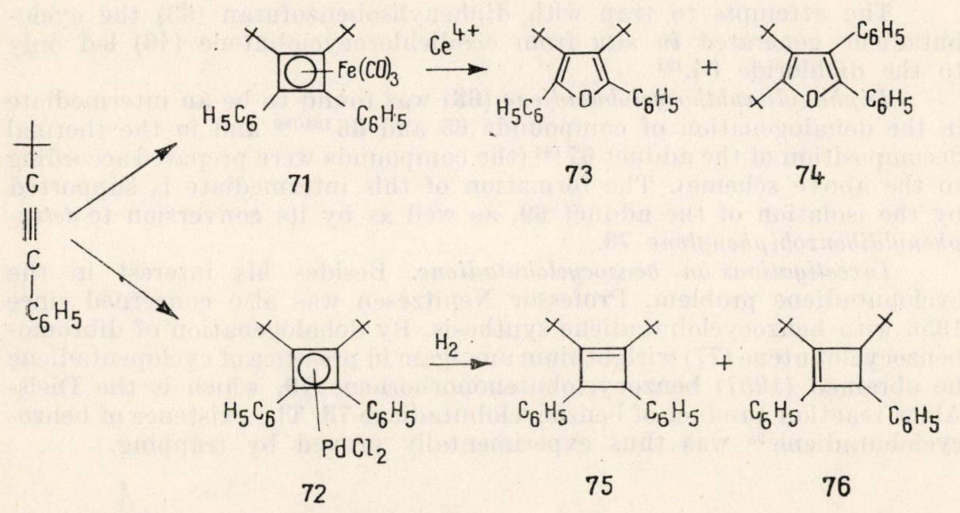
Hydrogenation of the cyclobutadiene dimers (**53** or **54**) led to *syn* (**56**) and *anti* (**57**) tricyclo[4.2.0.$0^{2\cdot5}$]octanes.[191] On heating, the central cyclobutane ring of the tricyclooctane system is very easily opened. Thus cyclooctatetraene was obtained from **53** and **54**, and 1.5-cyclooctadiene (**58**) from **56** and **57**.[191]

The addition of bromine to the *anti*-dimer **54** gave rise to two tetrabromotricyclooctanes, **59** and **60**.[236] These were converted by heating to the isomeric bromides **61** and **62**, respectively, with tricyclo$[4.2.0.0^{2.4}]$ octane skeleton, instead of the expected tetrabromocyclooctadienes. The reactions shown in the following scheme seem to support an ionic mechanism [236] :

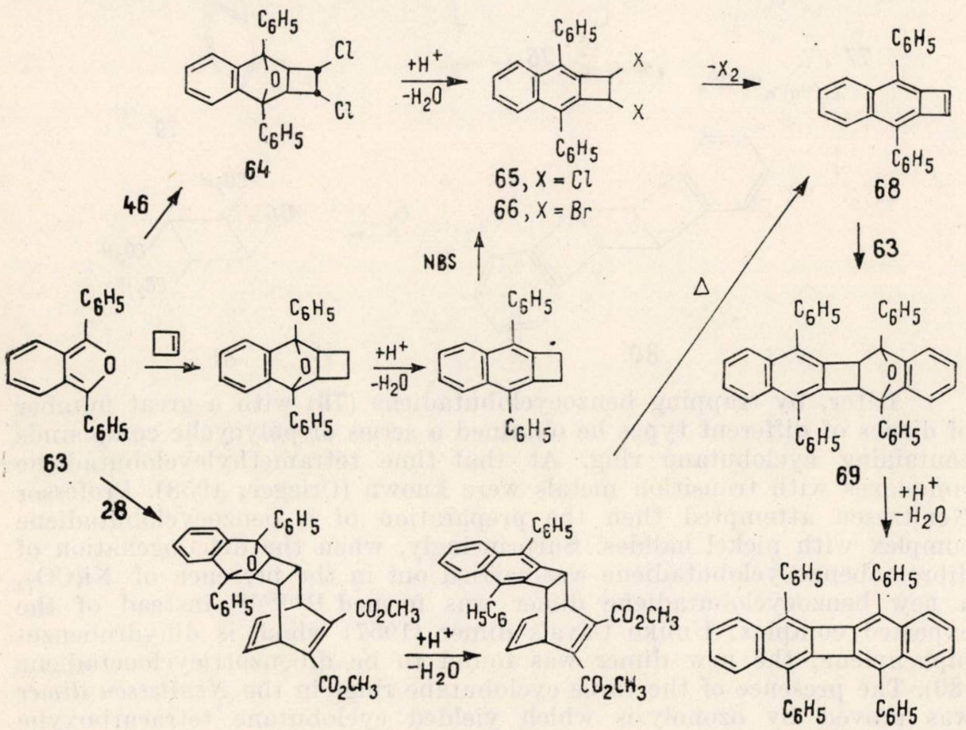


Cyclobutadienes from acetylenes. The possibility of the direct formation of cyclobutadiene from acetylene has been a main concern of Professor Nenitzescu for a long time. Only in the last years (1968) he started systematic investigations in this direction, working with *tert.*-butylacetylenes. From *tert.*-butyl-phenylacetylene, he obtained complexes of di-*tert.*-butyldiphenylcyclobutadienes with iron tricarbonyl (**71**) and with palladium chloride (**72**).[223] In the attempt to free the ligands, the furans **73** and **74** were isolated from **71**, and the cyclobutenes **75** and **76** from **72**.

Similar attempts, with *tert.*-butylacetylenes and other substituted acetylenes led to trimerization products. The structure of some comlexes from this series, (for which other formulas were subsequently proposed ; Maitlis, 1970) as well as a more detailed study of the reactions of these complexes, are still open, presently under investigation.


Fe(CO)3
Ce4+
H5C6
C6H5
+
71
73
74
C
C
C6H5
H2
PdCl2
72
75
76

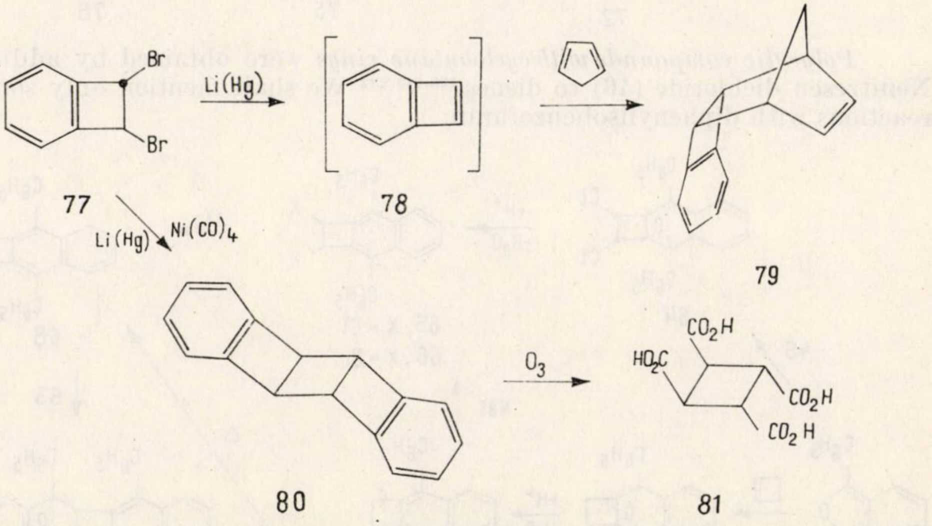
Polycylic compounds with cyclobutane rings were obtained by adding Nenitzescu dichloride (**46**) to dienes.[190,210,222] We shall mention only some reactions with diphenylisobenzofuran.


C6H5
Cl
Cl
O
64
+H+
-H2O
X
65, X = Cl
66, X = Br
-X2
68
46
NBS
63
Δ
O
63
+H+
-H2O
69
+H+
-H2O
28
CO2CH3
H5C6
+H+
-H2O
67
70

The attempts to trap with diphenylisobenzofuran (**63**) the cyclobutadiene generated *in situ* from *cis*-dichlorocyclobutene (**46**) led only to the dichloride **64**.[191]

Diphenylnaphthocyclobutadiene (**68**) was found to be an intermediate in the dehalogenation of compounds **65** and **66**[164,190] and in the thermal decomposition of the adduct **67**[164] (the compounds were prepared according to the above scheme). The formation of this intermediate is supported by the isolation of the adduct **69**, as well as by its conversion to *tetraphenyldibenzobiphenylene* **70**.

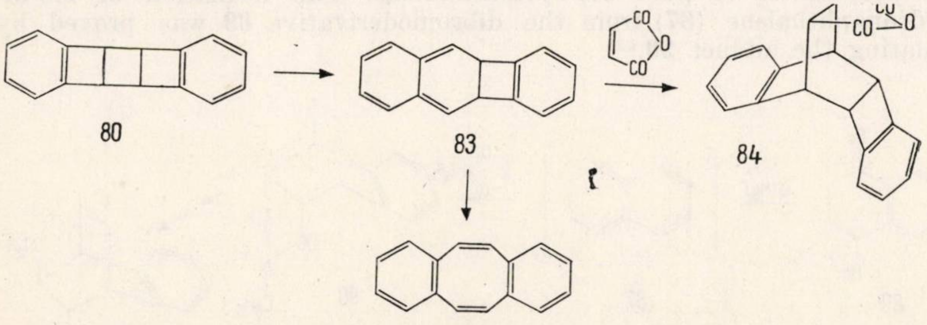
Investigations on benzocyclobutadiene. Besides his interest in the cyclobutadiene problem, Professor Nenitzescu was also concerned since 1956 with benzocyclobutadiene synthesis. By dehalogenation of dibromobenzocyclobutene (**77**) with lithium amalgam in presence of cyclopentadiene he obtained (1957) benzocyclobutenonorbornene **79**, which is the Diels-Alder reaction product of benzocyclobutadiene **78**. The existence of benzocyclobutadiene[98] was thus experimentally proved by trapping.



Later, by trapping benzocyclobutadiene (**78**) with a great number of dienes of different types he obtained a series of polycyclic compounds containing cyclobutane ring. At that time tetramethylcyclobutadiene complexes with transition metals were known (Criegee, 1958). Professor Nenitzescu attempted then the preparation of a benzocyclobutadiene complex with nickel halides. Surprinsingly, when the dehalogenation of dibromobenzocyclobutadiene was carried out in the presence of $Ni(CO)_4$ a new benzocyclobutadiene dimer was formed [113,159,179] instead of the expected complex. Unlike Cava's dimer (1957) which is dihydrobenzobiphenylene, the new dimer was found to be dibenzotricyclooctadiene (**80**). The presence of the three cyclobutane rings in the *Nenitzescu dimer* was proved by ozonolysis which yielded cyclobutane tetracarboxylic acid (**81**).[159]

When heated, the Nenitzescu dimer (**80**) was transformed into dibenzocyclooctatetraene (**82**).[135,179]

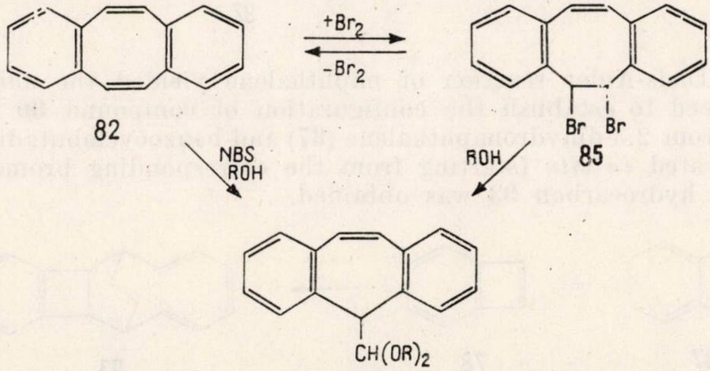
To explain this isomerization, Professor Nenitzescu admitted the intervention of an *ortho*-quinonoid intermediate (**83**). The later was evidenced by trapping with dienophiles (with maleic anhydride the adduct **84** was obtained).[179]



80 83 84

82

As dibenzocyclooctatetraene (**82**) became in this way easily accesible, Professor Nenitzescu undetook the study of addition reactions to this system.[179] It was established that in solvolytic reactions the eight-membered ring is contracted to a seven membered ring (**86**).

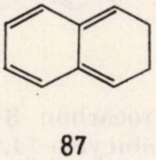


82 85

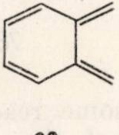
86

The molecular rearrangements observed in the course of solvolysis of dibenzocyclooctatetraene derivatives were extended later, forming the object of other investigations.[200,218,219,231,232]

The *ortho*-quinonoid compound **83** was the starting point of the study of other *ortho*-quinonoid hydrocarbons : 2.3-dihydronaphthalene (**87**)[136] and *orto*-quinodimethane (**88**).[170,179]

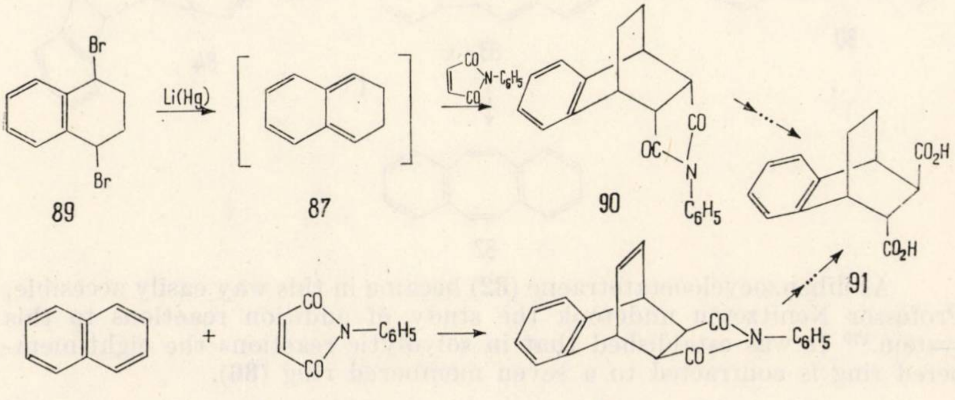


87



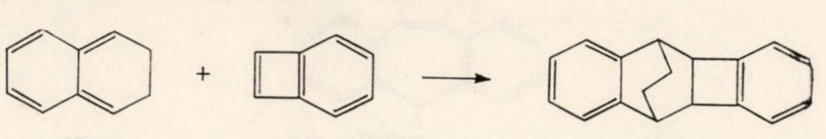
88

In order to obtain *in situ* these *ortho*-quinonoid compounds he used a method of dehalogenation of the corresponding bromocompounds with lithium amalgam in ether. This technique had been used (1955) for the preparation of pure 1.3-cyclohexadiene. The formation of 2.3-dihydronaphthalene (**87**) from the dibromoderivative **89** was proved by isolating the adduct **90**.[136]



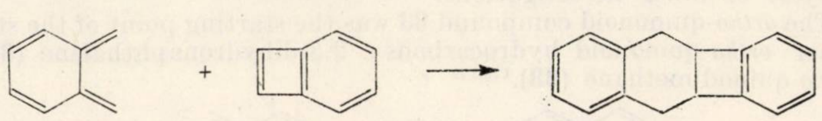
89 87 90 91 92

The Diels-Alder reaction of naphthalene yielded the adduct **92**, which served to establish the configuration of compound **90** (see the cheme). From 2.3-dihydronaphthalene (**87**) and benzocyclobutadiene (**78**), both generated *in situ* (starting from the corresponding bromo-derivatives), the hydrocarbon **93** was obtained.



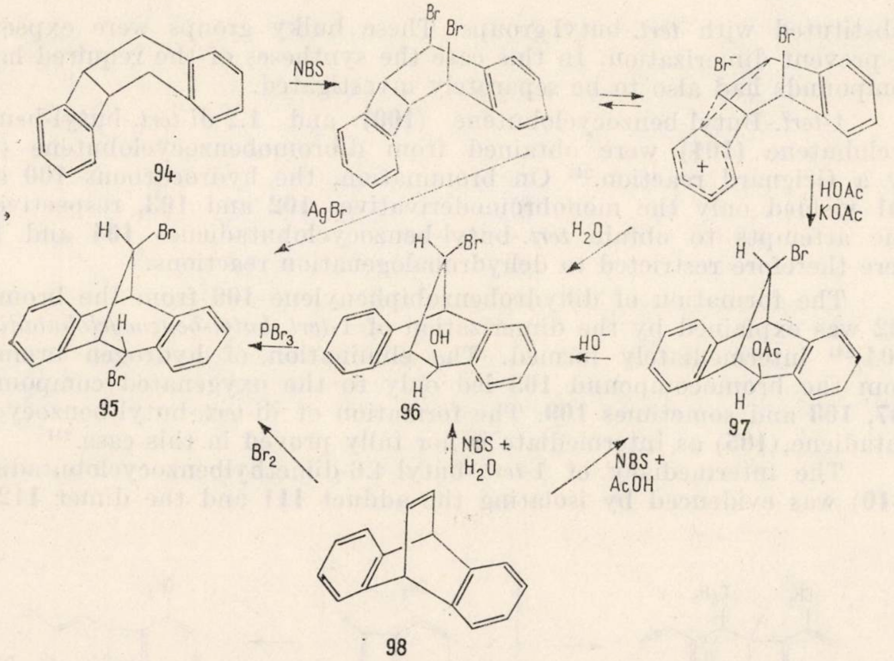
87 78 93

The addition of *ortho*-quinodimethane (**88**) to benzocyclobutadiene (**78**) led the hydrocarbon **94**.[170,179]



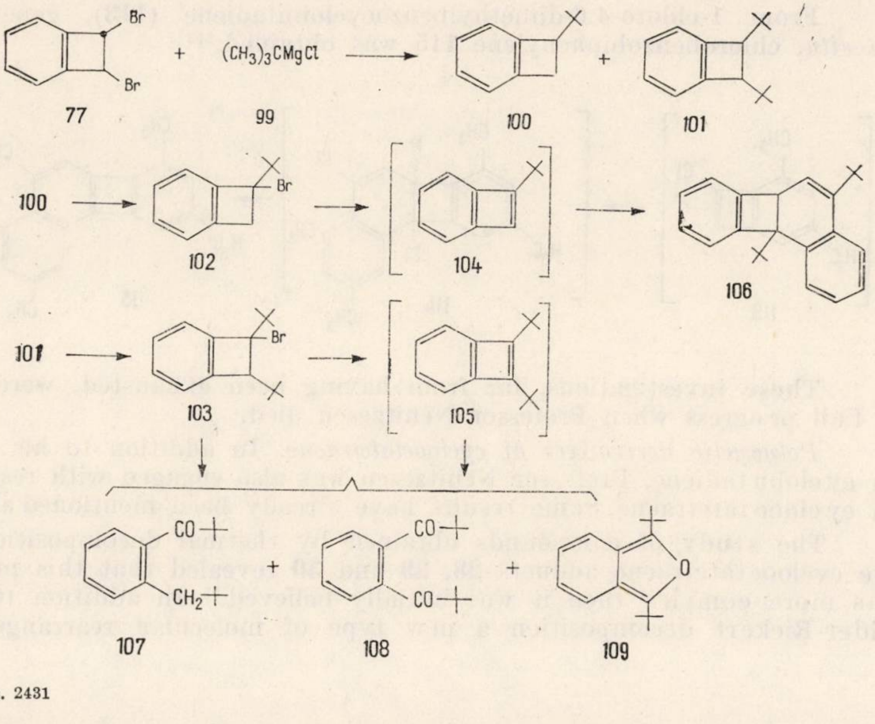
88 78 94

Investigating some reactions of hydrocarbon **94**, he observed a new rearrangement of the 3.4.7.8-dibenzobicyclo [4.2.0] octa-3.7-diene system to the 2.3.6.7-dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2.6-diene system.[194,195] Some of these results are summarized in the following scheme.


94
NBS
Br
Br
Br⁻
Br
+
HOAc
KOAc
AgBr
H₂O
H
Br
H
Br
H
Br
H
PBr₃
OH
HO⁻
OAc
Br
H
H
95
96
97
Br₂
NBS +
H₂O
NBS +
AcOH
98

The same compounds **95, 96** and **97** were also obtained from the hydrocarbon **98**.[194,195]

tert.-Butyl-benzocyclobutadienes. In 1964 Professor Nenitzescu started investigations aiming at the synthesis of benzocyclobutadienes

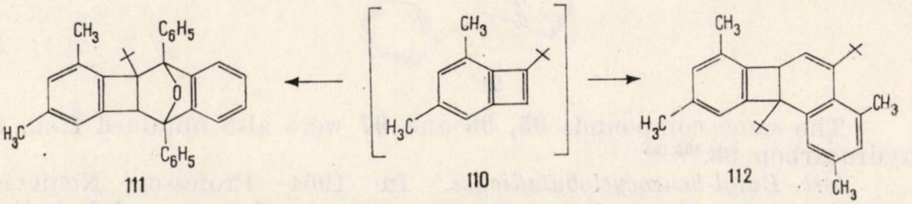

Br
Br
+
(CH₃)₃CMgCl
+
77
99
100
101
100
Br
102
104
106
101
Br
103
105
CO
CH₂
+
CO
CO
+
O
107
108
109

substituted with *tert.*-butyl groups. These bulky groups were expected to prevent dimerization. In this case the syntheses of the required halocompounds had also to be separately investigated.

1-*tert.*-Butyl-benzocyclobutene (**100**) and 1.2-di-*tert.*-butyl-benzocyclobutene (**101**) were obtained from dibromobenzocyclobutene (**77**) by a Grignard reaction.[241] On bromination, the hydrocarbons **100** and **101** yielded only the monobromoderivatives **102** and **103**, respectively. The attempts to obtain *tert.*-butyl-benzocyclobutadienes **104** and **105** were therefore restricted to dehydrohalogenation reactions.

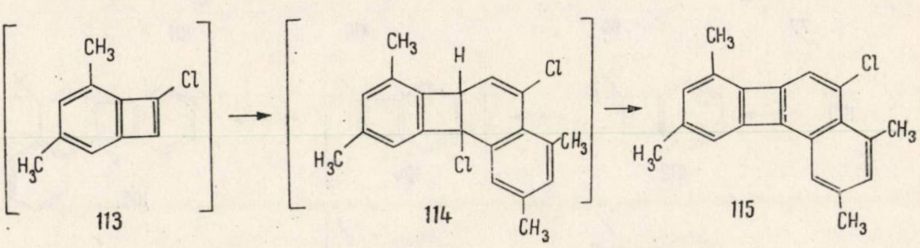
The formation of dihydrobenzobiphenylene **106** from the bromide **102** was explained by the dimerization of 1-*tert.-butyl-benzocyclobutadiene* (**104**)[241] intermediately formed. The elimination of hydrogen bromide from the bromocompound **103** led only to the oxygenated compounds **107**, **108** and sometimes **109**. The formation of di-*tert.*-butyl-benzocyclobutadiene (**105**) as intermediate is nor fully proved in this case.[241]

The intermediacy of 1-*tert.*-butyl-4.6-dimethylbenzocyclobutadiene (**110**) was evidenced by isolating the adduct **111** and the dimer **112**.[243]



111 110 112

From 1-chloro-4.6-dimethylbenzocyclobutadiene (**113**), generated *in situ*, chlorobenzobiphenylene **115** was obtained.[243]



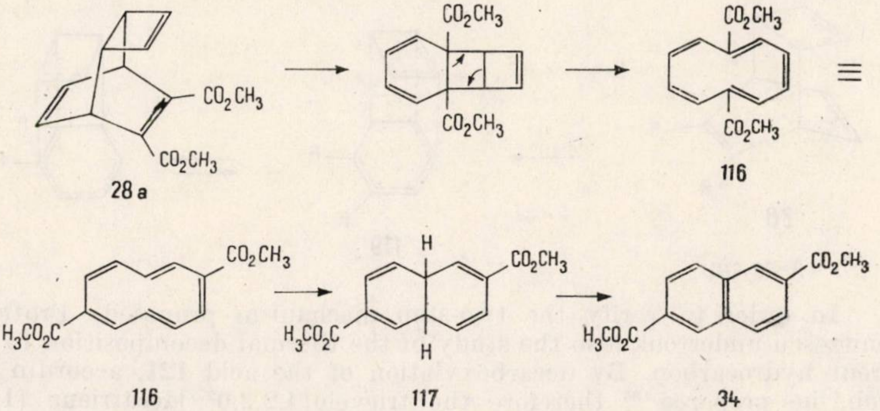
113 114 115

These investigations, far from having been exhausted, were still in full progress when Professor Nenitzescu died.

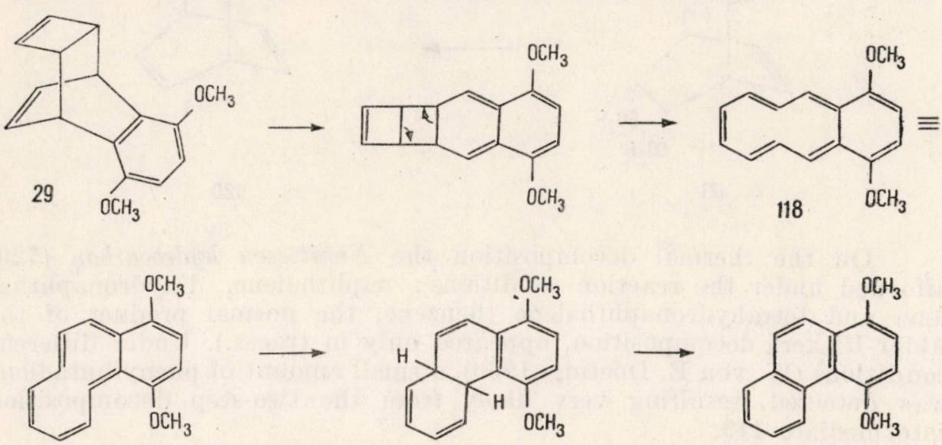
Polycyclic derivatives of cyclooctatetraene. In addition to his work on cyclobutadiene, Professor Nenitzescu was also engaged with research on cyclooctatetraene. Some results have already been mentioned above.

The study of compounds obtained by thermal decomposition of the cyclooctatetraene adducts **28**, **29** and **30** revealed that this process was more complex then it was initially believed.[95] In addition to the Alder-Rickert decomposition a new type of molecular rearrangement occurs. Thus from **28**, 2.6-dicarbomethoxynaphthalene (**34**) is formed, from **29**, 1.4-dimetoxy-phenanthrene (**35**), while from **30**, benzoanthraquinone (**36**). Professor Nenitzescu assumed the intervention of a *cyclodecapentaene* intermediate (**116**). In this reaction a dihydroderivative of dicarbomethoxynaphthalene was also isolated to which the structure **117** was ascribed, but which subsequently proved to be an isomer resulted from the later (Cookson, 1961).

This intermediate is the hydrogen supplier for the butadiene formation mentioned above, the intermediate itself giving rise to the aromatic product **34**.

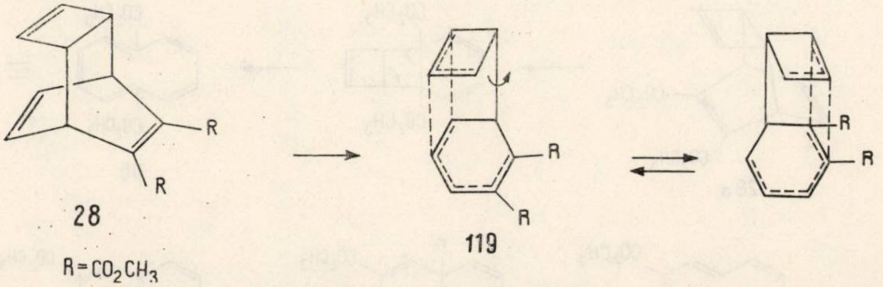

CO2CH3
CO2CH3
28 a
CO2CH3
CO2CH3
CO2CH3
CO2CH3
116
≡
CO2CH3
H3CO2C
116
H
CO2CH3
H3CO2C
H
117
CO2CH3
H3CO2C
34

The rearrangement of **29** to **35** was also explained by an intermediate with *cyclodecapentaene* ring (**118**). However it was realized that the formation of the later required an *anti*-configuration for the cyclobutene ring of the adduct **29** and not *syn* as the literature data indicated.

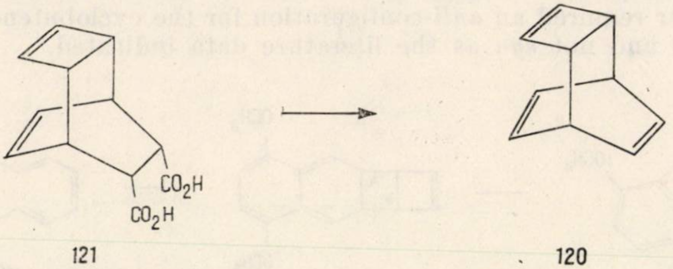

OCH3
29
OCH3
OCH3
OCH3
OCH3
OCH3
118
≡
OCH3
OCH3
118
OCH3
H
H
OCH3
OCH3
OCH3
35

In order to elucidate the actual configuration of **29**, the cyclooctatetraene adducts were investigated in this respect. The results pointed to an *anti* and not *syn* (**28a**) configuration for the cyclobutene ring of the adduct **28**[133].

These findings raised the problem of the way in which the configuration of the adduct **28** change from *anti* to *syn*, since only the later could account for the rearrangement of **28** to **34**. Professor Nenitzescu assumed (1963) that the bonds between the cyclobutane ring and the six membered ring do not break simultaneously. In the intermediate **119** the four-membered ring is free to rotate, the compound reacting in the most favourable configuration[185] (*syn* for **28** and *anti* for **29**).



In order to verify the two-step mechanism proposed, Professor Nenitzescu undertook also the study of the thermal decomposition of the parent hydrocarbon. By decarboxylation of the acid **121**, according to Grob, he prepared[185] therefore the tricyclo[4.2.2.$0^{2,5}$]decatriene (**120**), later called the *Nenitzescu hydrocarbon*.

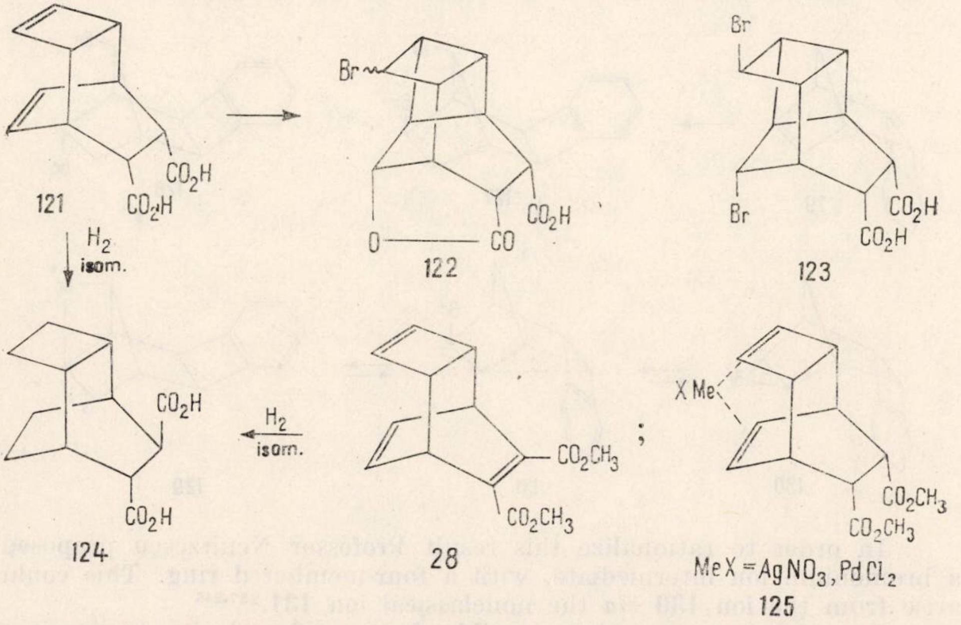


On the thermal decomposition the *Nenitzescu hydrocarbon* (**120**) afforded under the reaction conditions: naphthalene, dihydronaphthalene and tetrahydronaphthalene (benzene, the normal product of the Alder-Rickert decomposition, appeared only in traces.). Under different conditions (W. von E. Doering, 1966), a small amount of phenylbutadiene was detected, resulting very likely from the two-step decomposition intermediate **119**.

The steric configuration of cyclooctatetraene adducts. In order to elucidate the steric configuration of the adduct **28**, Professor Nenitzescu studied first the configuration of the acid **121** and of the adduct of cyclooctatetraene with maleic anhydride. He used the classical methods of conversions to lactone and bromolactone.[133]

In the course of this study he established the *transannular*-addition of bromine to the tricyclodecatriene system (e.g. **121**) leading to *semicage* compounds (**122, 123**).

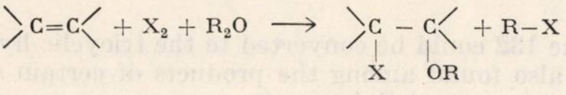
Another argument, supporting the *anti*-configuration for cyclobutene ring of the cyclooctatetraene adducts, was found when metal complexes such as **125** were obtained.



ADDITION AND ELIMINATION REACTIONS

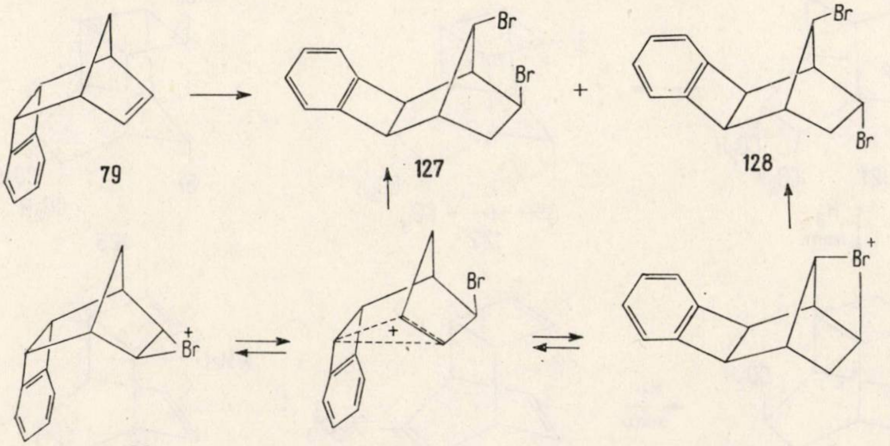
In the investigations in the cyclobutane field presented in the previous chapter, Professor Nenitzescu used frequently addition and elimination reactions, either for preparative purposes or for establishing reactions mechanisms. On these occasions new compounds and reactions were discovered, such as *cis* addition to cyclooctatetraene,[190] transannular additions to neighbouring double bond systems,[133] heterolytic and homolytic additions to cyclobutene,[115] to *cis*-3.4-dichlorocyclobutene [223] and to other cycloalkenes.

Solvolytic addition of ethers. During the addition of bromine to cyclobutene in ether solutions he had earlier noticed the formation of a monobromoethoxyderivative, in addition to dibromocyclobutane. In 1962 he undertook systematic investigations on halogen (Cl_2, Br_2) addition to alkenes and cycloalkenes with various ring sizes, using as solvents aliphatic ethers, cyclic ethers, epoxydes etc. The results showed that solvolytic addition was also possible in the case of ethers, leading to β-haloethers.[196],[209]



$$>C=C< + X_2 + R_2O \longrightarrow \underset{X}{>C} - \underset{OR}{C<} + R-X$$

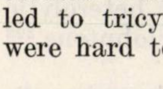
Halogen addition to benzocyclobuteno-norbornene was studied in order to establish the influence of the *endo* (**79**) and *exo* (**126**) configuration of benzocyclobutene ring on the course of the electrophilic addition to the norbornene system. The addition to the *endo* isomer (**79**) was found to be accompanied by rearrangement of the norbornene skeleton [237,245] giving rise predominantly to the *endo-syn*-dibromo isomer **128** :

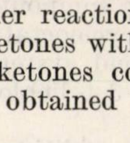


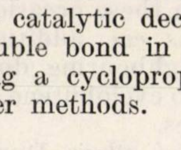
In order to rationalize this result Professor Nenitzescu proposed a bromonium ion intermediate, with a four-membered ring. This could arise from the ion **130** *via* the nonclassical ion **131**.[237,245]

Investigations on other possible four-membered ring bromonium ions were under way.

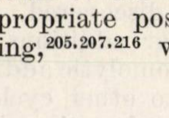
Intramolecular additions of α-ketocarbenes. The interest for this subject arouse in connection with investigations regarding the synthesis of certain unsaturated diazoketones which were to be used as starting materials for other reactions. The catalytic decomposition of the unsaturated α-diazoketones with a double bond in an appropriate position led to tricyclic ketones containing a cyclopropane ring,[205,207,216] which were hard to be obtained by other methods.







132

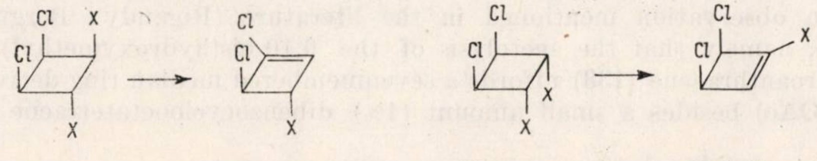


133

The ketone **132** could be converted to the tricyclic hydrocarbon **133**. The latter was also found among the products of certain solvolytic reactions [232] which are presented later on.

Hydrogen halide elimination from halocycloalkanes. The literature data indicated that in the hydrogen halide elimination with bases from 1.2-dibromocycloalkanes with C_4-C_8 rings that the yield on 1-bromocycloalkene depends on the ring size, being higher for cyclobutane and lower for cyclohexane. Professor Nenitzescu showed that the E2-type elimination of hydrogen halides, with hydroxides, from *trans*-1.2-dihalocycloalkanes is governed by two factors : one *steric*, namely the anticoplanar conformation of the four atoms involved in the reaction, the other *electronic*, the deshielding of the eliminating proton by the neighbouring halogen. In the case of the six membered ringthe steric effect prevails, while for the four-membered one practically only the inductive factor is effective.[208]

In order to confirm this interpretation he studied also the hydrogen halide elimination from the stereoisomeric 1,2,3,4-tetrahalocyclobutanes **48, 49, 50** and **51**.[224] The compounds obtained (**134, 135, 136, 137**) showed that the electronic effect is levelled by the equal deshielding of all hydrogen atoms by the adjacent chloroatoms, so that only the steric effect manifests itself. Since the cyclobutane ring is not planar the pseudo-axial hydrogen and halogen atoms approach the required *anti*-coplanar transition state of trans E2.



48, X = Cl
49, X = Br

134, X = Cl
135, X = Br

50, X = Cl
51, X = Br

136, X = Cl
137, X = Br

In the trihalocyclobutenes **134, 135, 136** and **137**, the molecules of which are planar, the presence of the two eclipsed —CHCl— groups lowers considerabilly the rate of the hydrogenhalide elimination.[224]

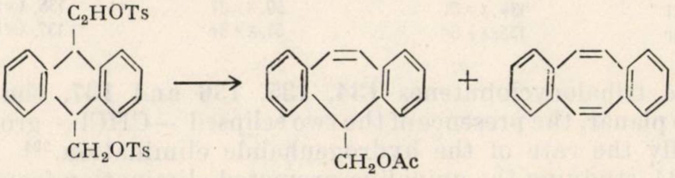
In 1964, studying the quinoline-promoted elimination from *trans*-1.2-dihalocycloalkanes with C_4-C_6 rings,[208] Professor Nenitzescu found that the hydrogen halide elimination was always accompanied by halogen elimination. The ratio between olefin and diene (E_{Br_2}/E_{2HBr}) increased with the quinolinebromhydrate concentration. He concluded that the bromide ions are also capable to promote halogen elimination from *vicinal* dibromocompounds.

Professor Nenitzescu undertook then a more detailed study of the elimination catalyzed by bromide ions.[215] Results showed that the ***bromine elimination*** (*and addition, respectively*) ***is reversible***, the equilibrium being reached only in the presence of bromide ions. Product analysis and rate measurements indicated that dibromoderivatives may undergo three type of reactions, in presence of bromide ions : a reversible elimination of bromine, a bimolecular nucleophilic displacement with inversion of configuration, and a hydrogen bromide elimination. Bromine elimination becomes predominant in the case of dibromosuccinic esters (or other compounds with electron attracting substituents), in dipolar aprotic solvents.

SOLVOLYTIC MOLECULAR REARRANGEMENTS

The chemistry of carbonium ions constituted a permanent attraction for Professor Nenitzescu. The reactions catalyzed by aluminium chloride and the Étard reaction, with which he was concerned in the course of his activity, were as many gateways to the still mysterious labyrinth of carbonium ions. The molecular rearrangements which occur during the solvolysis reactions, so intensively studied today by means of the most modern tehniques, were offering excellent opportunities for improving the knowledge of these elusive intermediates.

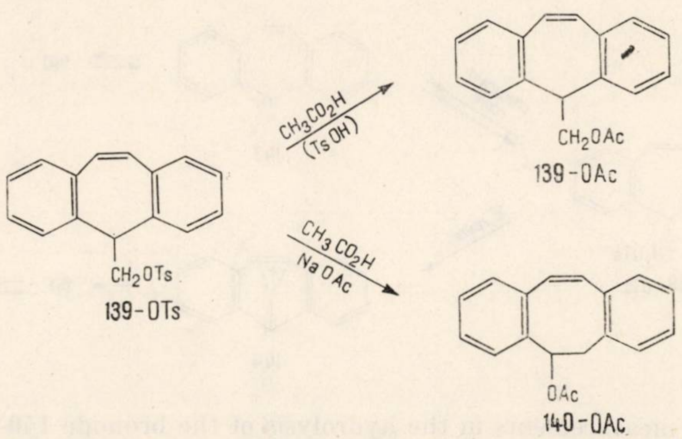
Solvolyses in the series of dibenzocycloalkane tosylates. In previous works Professor Nenitzescu had studied the behaviour on deamination of the benzocycloalkane systems.[114,153,165] Starting from the 1,4-bis(aminomethyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene he had obtained by deamination, benzocyclooctene derivatives, as a result of a double ring expansion.[165] As these investigations were progressing, his attention was drawn by an observation mentioned in the literature (Rigaudy; Bergmann, 1959), namely that the acetolysis of the 9,10-bis(hydroxymethyl)-9,10-dihydroanthracene (**138**) affords a sevenmembered median ring derivative (**139**-OAc) besides a small amount (4%) dibenzocyclooctatetraene (**82**):



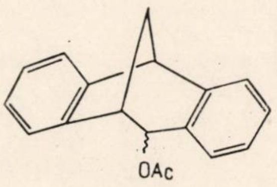
138 **139**–OAc **82**

Professor Nenitzescu then undertook the study of the solvolysis of ditosylate **138** in order to establish the conditions under which either a single or a double ring expansion takes place. The results [200,201] showed that *the presence or absence of a buffer in the acetolysis reaction medium was decisive for the formation of either seven- or eight-membered median ring products.* The presence of the two ionizable groups in the same molecule could also be evidenced by means of kinetics.

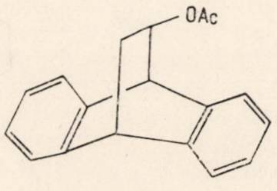
Following these results the study of the behaviour of tosylate **139**-OTs [202,203] appeared as a logical step. In this case also he found that the kinetically controlled product (**140**-OAc) was almost exclusively formed in the presence of sodium acetate, while in its absence the main reaction product was the thermodynamically controlled one (**139**-OAc).



The buffering resulted therefore in an unusually dramatic change in product distribution. In both cases, in addition to seven- or eight-membered median ring products (acetates and hydrocarbons; about 90%), he also found small amounts of the bicyclic acetates **141** and **142**, respectively (6–8%)[230] :



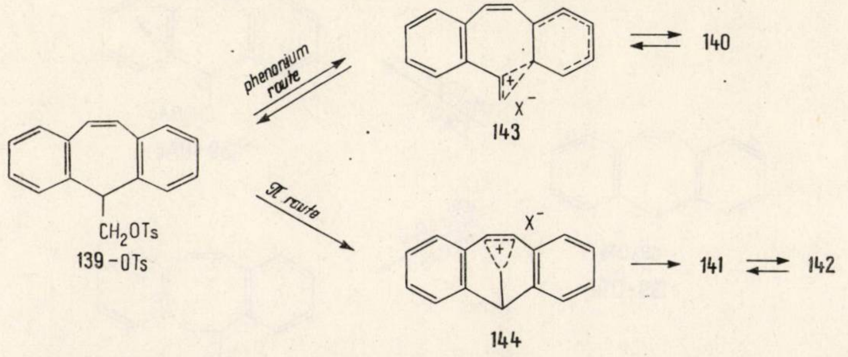
141



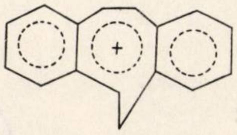
142

On the basis of these results it was concluded that *two types of reaction* were involved in the solvolysis of derivatives with a dibenzocycloheptatriene skeleton (**139**-OTs). The main reaction should yield products containing a seven-membered median ring, **139**-OAc, or an eight-membered-ring **140**-OAc, respectively, while a secondary reaction should lead to the bicyclic acetates **141** and **142**. The main reaction is reversible : on treatment of alcohol **140**-OH or of its acetate **140**-OAc with *p*-toluenesulfonic acid, the tosylate **139**-OTs results by internal return.

Professor Nenitzescu admitted as an intermediate of these transformations the phenonium ion **143** which could explain the interconversion reactions of the systems **139** ⇄ **140**, accompanied by ring contraction and ring expansion (the phenonium route); in order to account for the formation of the acetates **141** and **142**, the intervention of the nonclassical ion **144**, generated by double bond participation (π-route), seemed plausible.



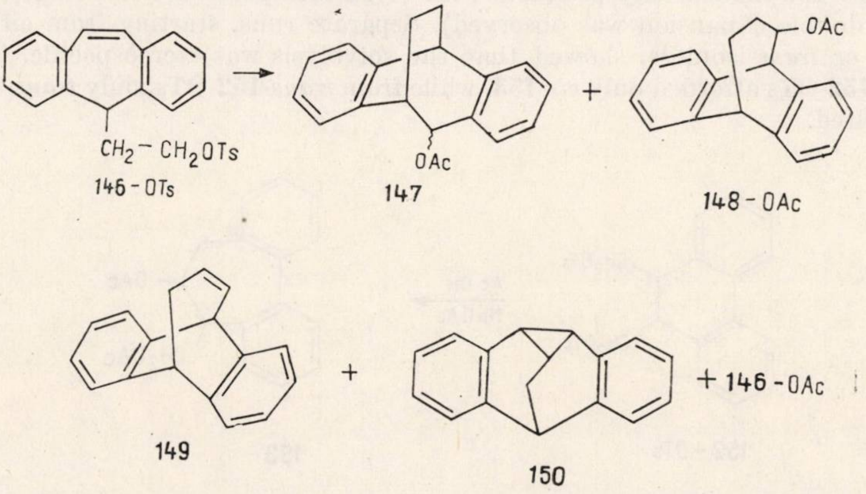
Rate measurements in the hydrolysis of the bromide **140**-Br showed it to be about 10^5 times more reactive than the corresponding saturated bromide (with no double bond in the median ring). The great difference in the rate constants suggested the intervention of an intermediate involving strong double bond participation, namely the dibenzohomotropylium ion **145**. This hypothesis was substantiated by the direct observation of the dibenzohomotropylium ion **145**, generated from derivatives of the systems **139** or **140** in strong acidic media.[228]



145

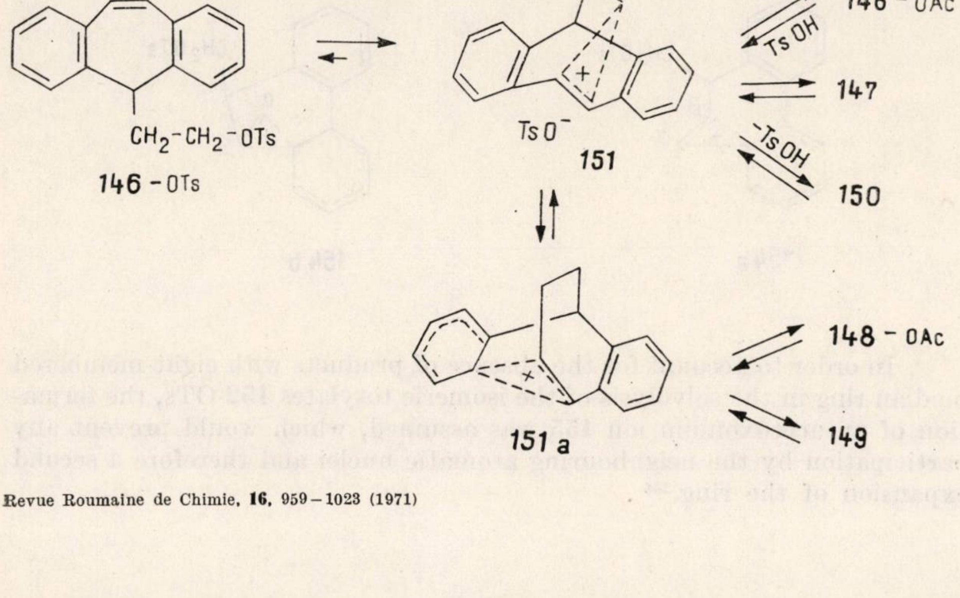
If the two ionization paths of tosylate **139**-OTs are independent, a change in the reaction medium should influence them in a different way, modifying the reaction product ratio. In order to check this, solvolysis were carried out in which the range of the carboxylic acide was extended from formic acid to pivalic acid.[230] It was thus found that the proportion of π-route increased from 1% to about 19%. It can be assumed that the solvation power of the acids used is about the same. Nevertheless, the steric requirements of the solvent molecules increase considerably from formic to pivalic acid, so that the life of the carbonium ion is prolonged in the same direction. This could explain the rise in the extent of π-route.

Once the nature of the reaction products was established and a mechanism for the solvolysis of tosylate **139**-OTs formulated, Professor Nenitzescu directed his attention to the effect of *side-chain lengthenring* on the π-route,[231,232] It was actually found that the tosylate **146**-OTs, for which no phenonium route was possible, yielded on acetolysis only compounds with bridged median-ring (90%) together with the acetate of the initial alcohol (10%). In the buffered acetolysis, the kinetically controlled products (the epimeric acetates **147**) were obtained, while from the unbuffered acetolysis, in addition to the thermodynamically controlled product (**148**-OAc), two hydrocarbons resulted (**149** and **150**) in appreciable amounts (8 and 21% repsectively).

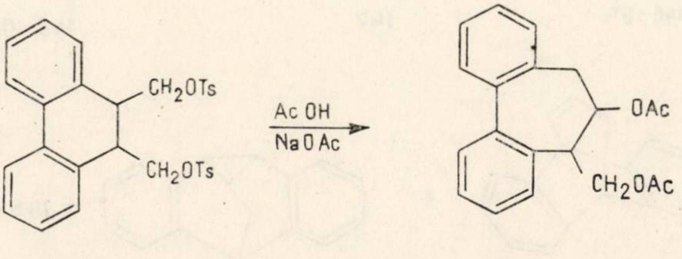

CH2 – CH2OTs
146 - OTs
OAc
147
OAc
148 - OAc
149
150
+ 146 - OAc

In the case of this system, unlike the previous one, a retro π-route was observed; the unbuffered acetolysis of **148**-OTs yielded the acetate **146**-OAc, together with the other solvolysis products (**148**-OAc, **149, 150**).

These observations were found to be consistent with the kinetic measurements. The kinetic effect of the double bond (anchimeric assistance) as well as the formation of hydrocarbon **150** and of the other compounds with bicyclic median ring were assumed to involve the formation of nonclassical carbonium ions of **151** and **151a** type.


CH2-CH2-OTs
146 - OTs
TsO⁻
151
146 - OAc
Ts OH
147
-Ts OH
150
151 a
148 - OAc
149

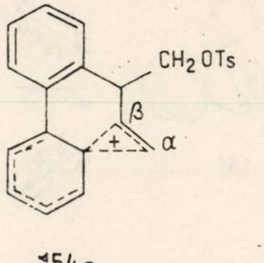
As a continuation of this work the stereochemistry of the ring expansions and contractions was investigated. The buffered acetolysis of the *cis*- and *trans*-ditosylates derived from dihydrophenanthrene (**152**-OTs) yielded only products with seven-membered median ring (**153**) (no double expansion was observed). Separate runs, starting from either *cis*- or *trans*-isomers, showed that the solvolysis was stereospecific. The *cis*-**152**-OTs afforded only *cis*-**153**, while from *trans*-**152**-OTs, only *trans*-**153** resulted.



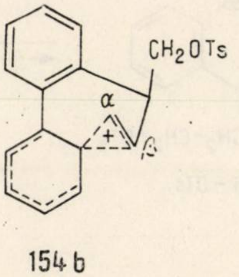
152 - OTs

153

The formation of the *trans*-**153** acetate, with a seven membered ring, proved to be reversible; on treatment with toluenesulfonic acid in acetic acid the acetate **152**-OAc was regenerated. The *cis*-**153** acetate remained unchanged under the same conditions. These results were explained by the intervention of the phenonium ions **154a** and **154b**. In the *trans*-series the ion **154a** can react at two positions (α and β), while in the *cis*-series, owing to steric hindrance, **154b** reacts only in β.



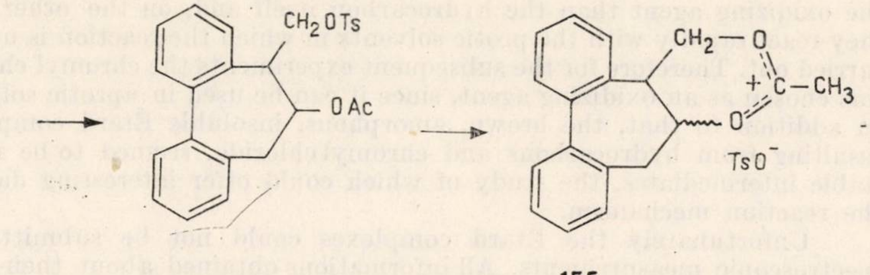
154a



154 b

In order to account for the absence of products with eight-membered median ring in the solvolysis of the isomeric tosylates **152**-OTs, the formation of an acetoxonium ion **155** was assumed, which would prevent any participation by the neighbouring aromatic nuclei and therefore a second expansion of the ring.[246]

154



155

The results obtained support the view that the ring enlargement of the compounds **138, 139, 140** are due to the formation of phenonium ion intermediates.

MECHANISM OF THE OXIDATION WITH CHROMIC ACID AND CHROMYL CHLORIDE

Around the year 1960, in the course of his investigations concernig the isomerization of diphenylalcanes catalyzed by aluminium chloride, Professor Nenitzescu used to determine the structure of the reaction products by the classical oxidation with chromic acid. On that occasion he found that oxidations carried out in acetic acid led to normal oxidation products while in the presence of sulphuric acid rearranged products were also obtained.[158]

Realizing the importance of this finding, Professor Nenitzescu undertook systematic studies in order to establish the stage at which the rearrangement occurs during the oxidation of saturated hydrocarbons. The possible intermediates of this reaction, alcohols, alkenes and glycols respectively, were thus separately oxidized with chromic acid. These studies led to the conclusion that the first intermediate of the oxidation is an alcohol (more precisely his chromic ester). An elimination from the later leads then to an alkene which in turn, through the intermediate of an epoide or a cyclic chromate of the Zeiss and Zwantzig type, forms a glycol. Under the action of sulphuric acid, that glycol undergoes a pinacol rearrangement which is the source of the abnormal products observed in this reaction.

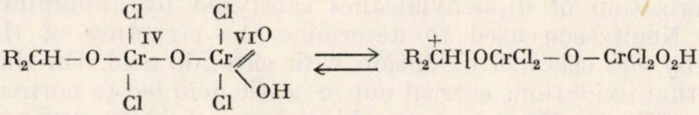
An important point of the mechanism which had tp be clarified was the manner in which the C—H bond was broken up, that is the nature of the initial attack of the oxidant on the hydrocarbon. If the chromic acid were acting as a monoelectronic oxidant, the C—H bond would undergo homolytic cleavage leading to a radical; if the oxidant is bielectronic the organic substrate must yield a carbonium ion. With a view to obtaining experimental evidence the oxidation was carried out in the presence of azide ions, a strong nucleophilic reagent. The actual isolation of organic azides [132] pointed to a ionic mechanism.

However the reaction conditions of this oxidation precluded the isolation of any intermediate. On one hand, these are more sensible towards the oxidizing agent than the hydrocarbon itself and, on the other hand they react rapidly with the protic solvents in which the reaction is usually carried out. Therefore for the subsequent experiments the chromyl chloride was chosen as an oxidizing agent, since it can be used in aprotic solvents. In addition to that, the brown, amorphous, insoluble Étard complexes, resulting from hydrocarbons and chromyl chloride, seemed to be rather stable intermediates, the study of which could offer interesting data on the reaction mechanism.

Unfortunately the Étard complexes could not be submitted to spectroscopic measurements. All informations obtained about their composition and structure were based on chemical methods.

The structure initially assigned by Étard to the complexes, corresponding to the molecular formula $R_2CH_2 . 2CrO_2Cl_2$, was $(HOCl_2Cr^{IV}O)_2CR_2$ (**156**).

However, a structure of type **156** seemed doubtful to Professor Nenitzescu when he found that the Étard complex of triphenylmethane, with one hydrogen at the reaction site, corresponds also to the molecular formula $(C_6H_5)_3CH . 2CrO_2Cl_2$. A structure of the type **157** was proposed by him, in which one hydrogen is replaced by two rests of chromic acid bound to each other :



$$R_2CH-O-\overset{Cl}{\underset{Cl}{\overset{|\,IV}{\underset{|}{Cr}}}}-O-\overset{Cl}{\underset{Cl}{\overset{|\,VI}{\underset{|}{Cr}}}}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \rightleftarrows \overset{+}{R_2CH}[OCrCl_2-O-CrCl_2O_2H]^-$$

157 **158**

According to this structure, the Étard complexes correspond to esters of a partially chlorinated and reduced dichromic acid. An equilibrium between structures **158** and **157**[186] was also taken into consideration for the case when the organic moiety of the complex molecule is able to form a stable carbonium ion. The equilibrium **157** ⇄ **158** shiftes according to the nature of the R group (that is according to the stability of the resulting carbonium ion).

Evidence in favour of the chromic ester structure, in equilibrium with an ion pair, for the Étard complexes of phenylalkanes, was furnished by a series of characteristic reactions :

Isolation of alcohols. An Étard complex with structure **158** should give on hydrolysis an alcohol. As matter of fact alcohols were isolated not only from the Étard complex of triphenylmethane but also from those of diphenylmethane (28%) and toluene (17%), when precautions were taken to prevent as much as possible their oxidation in aqueous solution by the excess of oxidant contained in the complexes themselves.[212]

Azide formation. The decomposition of the Étard complex of triphenylmethane (**158a**) with acetic acid containing sodium azide yielded triphenylmethylazide (**159**). The later results from the reaction between the azide ion with the Étard complex or more precisely with the carbonium ion containing in the complex :

$$\underset{\mathbf{158\,a}}{(C_6H_5)_3C^+ \; [HCr_2O_4Cl_4]^-} + N_3^- \longrightarrow \underset{\mathbf{159}}{(C_6H_5)_3C-N_3} + [HCr_2O_4Cl_4]^-$$

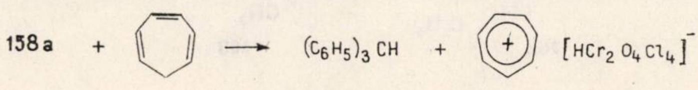
A great number of hydrocarbons gave azides by this reaction[186].

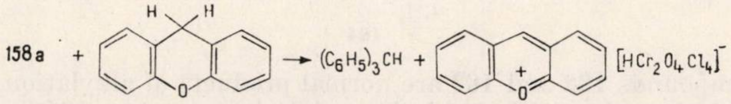
Hydride ion transfer from ethers or other organic compounds to the Étard complexes. The treatment of the Étard complex of triphenylmethane (**158a**) with ethers (diethyl- and dibenzhydrylethers) yielded triphenylmethane as well as the Étard complex of the ether.

$$\mathbf{158a} + (C_6H_5)_2CH-O-CH(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C-H \ +$$
$$[(C_6H_5)_2\overset{+}{C}-O-CH(C_6H_5)_2][HCr_2O_4Cl_4]^-$$

Ethers being good hydride donors and the triphenylmethyl ion an excellent acceptor, a hydride transfer is obviously involved.

This observation was confirmed by using also other hydride donors such as cycloheptatriene and xanthene. In both reactions triphenylmethane was obtained almost quantitatively. Tropylium [212] and xanthyl ions were detected as perchlorates [220] :



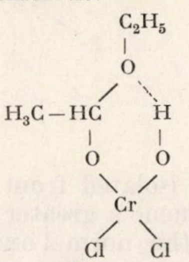


Similar results were obtained with the Étard complex of diphenylmethane. The hydride transfer in this case takes place in a proportion of 50 %.[220]

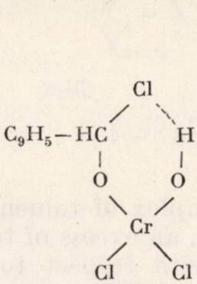
When the hydride transfer reaction was carried out with ether, an Étard complex of the later could be isolated in which the ether and the chromyl chloride were in the ratio 1 : 1. This complex which is soluble in ether, was obtained also directly by the action of chromyl chloride on an excess of diethyl ether, at low temperatures. When the reaction was performed in the usual way, that is in carbon tetrachloride, this ratio was 1 : 2.

Complexes with the 1 : 1 ratio were obtained also from haloderivatives (benzyl chloride, benzhydryl chloride). These results confirmed the initial hypothesis,[186] that the second molecule of chromyl chloride is not essential for the formation of the Étard complexes, playing not an oxidative role but probably only stabilizing the primary complex (1 : 1).

Professor Nenitzescu admitted for these primary complexes a structure with an intramolecular bond formulated as in **160**, for diethyl ether and **161** for benzyl chloride.[212,220]



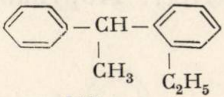
160



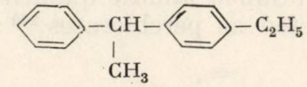
161

Aromatic substitution products of Friedel-Crafts type obtained in the course of the Étard reaction. On oxidation with chromyl chloride some phenylalkanes (toluene, ethylbenzene) gave among the reaction products, several compounds which were different from those described in literature. From the filtrate of the Étard reaction of toluene a mixture of *o*-, *m*- and *p*-methyldiphenylmethanes [219] was isolated. The proportion of the three isomers was the same as in the Friedel-Crafts reaction of toluene with benzyl chloride in the presence of aluminium chloride, in nitromethane as a solvent.

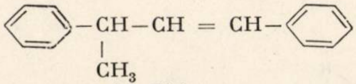
Similar alkylated products, namely **162**, **163** and **164** were isolated from the filtrate of the Étard reaction performed with ethylbenzene :



162



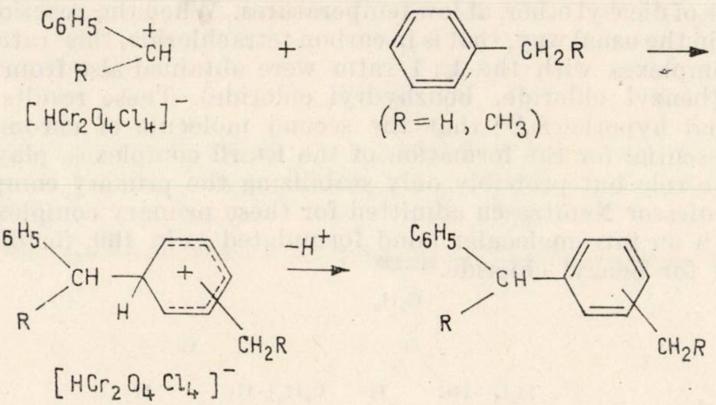
163



164

Compounds **162** and **163** are normal products of alkylation of ethylbenzene with α-phenyelthyl chloride, while hydrocarbon **164** is the alkylation product of styrene with the same alkylation agent.

The formation of these substitution products in the Étard reaction of phenylalkanes, was explained by Friedel-Crafts alkylation of the hydrocarbon by the Étard complex.



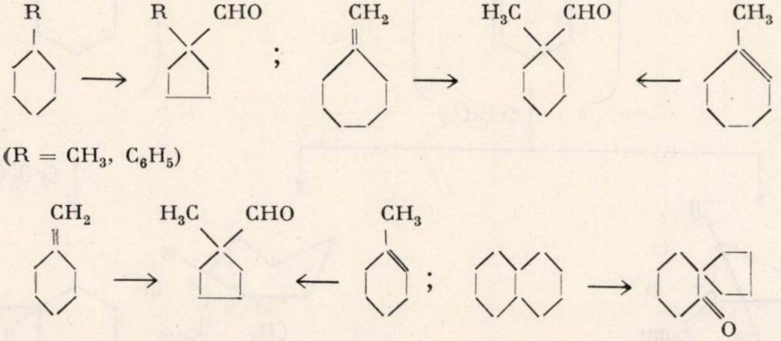
The Étard complex of toluene isolated from the reaction medium, gave on heating with an excess of toluene a greater proportion of methyldiphenylmethanes with respect to the normal oxidation products. This result excluded the possibility of a reaction between toluene and benzyl chloride (secondary product of the Étard reaction).

From the Étard complex of this reaction the corresponding methylbenzophenones were isolated, formed by oxidation of the methyldiphenylmethanes with chromyl chloride.

Rearrangement reactions observed in the course of oxidations with chromyl chloride are also in favour of an ionic mechanism of the Étard reaction. Thus on oxidation, alkylbenzenes containing an alkyl group with at least two carbon atoms yield, besides the normal oxidation products, also β-oxidation products whose formation cannot be explained otherwise than by a rearrangement.[213,218]

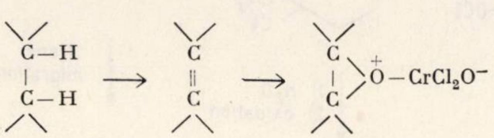
Rearrangements have been observed also in the oxidation of substituted cycloalkanes and cycloalkenes. In these cases products with contracted rings were isolated from the reaction mixture [213,221,226,240]:

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-R \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CO-R \quad (R=H,\ CH_3)$$



(R = CH_3, C_6H_5)

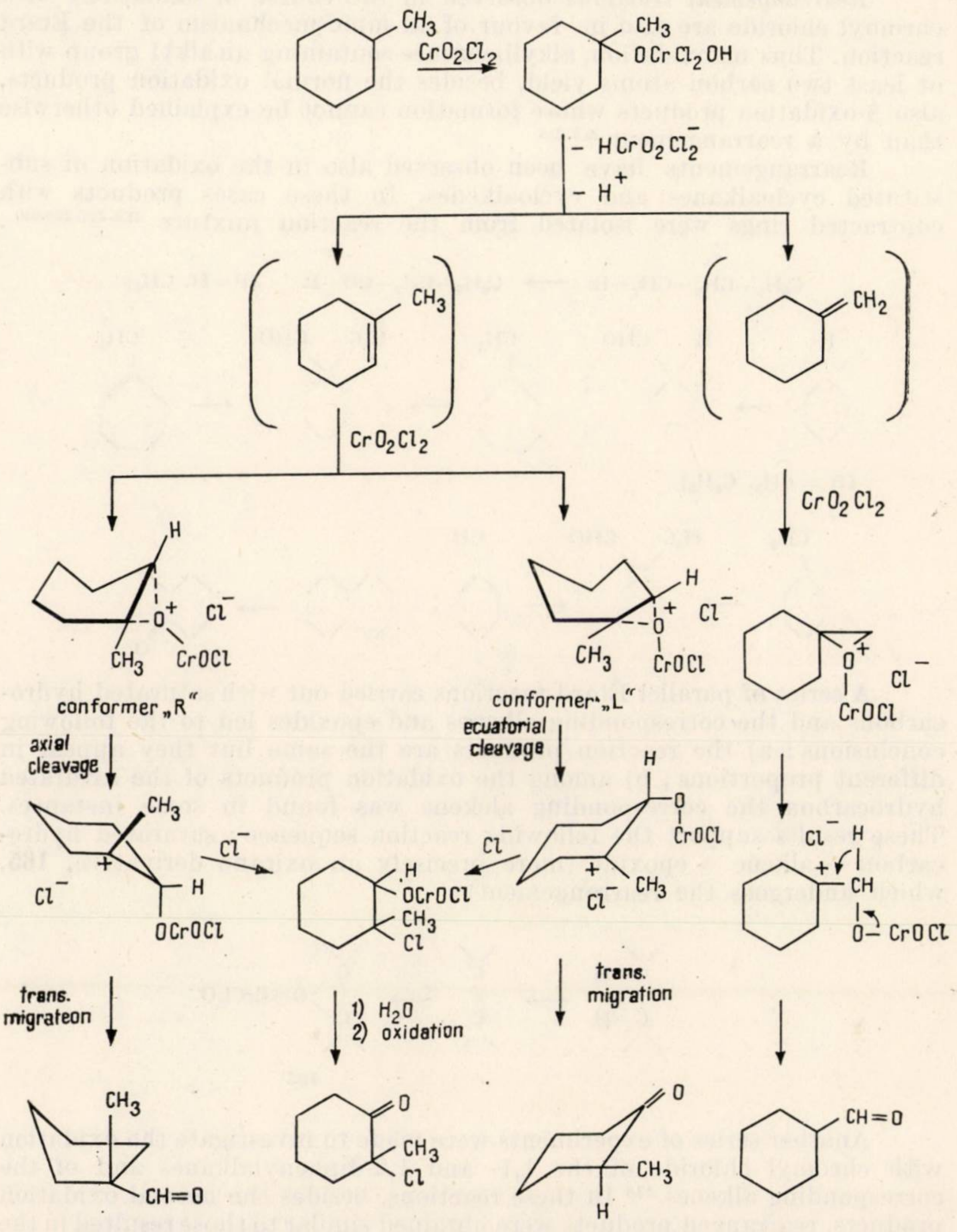
A series of parallel Étard reactions carried out with saturated hydrocarbons and the corresponding alkenes and epoxides led to the following conclusions: a) the reaction products are the same but they appear in different proportions; b) among the oxidation products of the saturated hydrocarbon the corresponding alekene was found in some instances. These results support the following reaction sequence: saturated hydrocarbon → alkene → epoxide (more precisely an oxirane derivative, **165**, which undergoes the rearrangement):



165

Another series of experiments were made to investigate the oxidation with chromyl chloride of the 1,1- and 1,2-diphenylalkanes and of the corresponding alkenes.[238] In these reactions, besides the normal oxidation products, rearranged products were obtained similar to those resulted in the oxidation with chromic acid.[158]

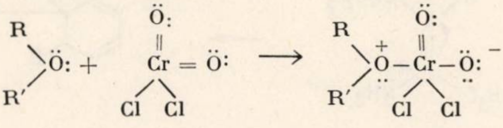
The conclusions reached by Professor Nenitzescu with regard to the mechanism of the oxidation of hydrocarbons with chromyl chloride are illustrated for methylcyclohexane [213] in the following chart:


CH3
CrO2Cl2
CH3
OCrCl2OH
− HCrO2Cl2
− H+
CH3
CH2
CrO2Cl2
CrO2Cl2
H
O+
Cl−
CH3
CrOCl
conformer „R"
axial cleavage
H
+
O
Cl−
CH3
CrOCl
conformer „L"
ecuatorial cleavage
O+
Cl−
CrOCl
CH3
Cl−
+
Cl−
H
OCrOCl
H
OCrOCl
CH3
Cl
H
O
CrOCl
Cl−
+
Cl−
CH3
Cl−
H
+
CH
O− CrOCl
trans. migrateon
1) H2O
2) oxidation
trans. migration
CH3
CH=O
O
CH3
Cl
O
CH3
H
CH=O

Cleavage of ethers. The isolation of a complex between diethyl ether and chromyl chloride [212] led to the extension of the Étard reaction to other ethers.[239] It was found that under the action of the chromyl chloride ethers undergo cleavage, part of the ether molecule remaining in the carbon tetrachloride solution, while another part enters the insoluble complex. In the case of dibenzhydryl ether cleavage occured in a proportion of 100% : from the CCl_4 solution one mole of benzophenone was isolated while the Étard complex corresponded to one mole of diphenylmethane.

Experiments performed with various ethers showed that the proportion of the oxidative cleavage and the nature of the products depend on the ether structure. In some cases haloderivatives or chromic esters originating from the alcohols formed by cleavage ethers, were isolated from the filtrates.

Professor Nenitzescu proposed for these reactions an ionic mechanism [239] which in the first stage consists of an electrophile attack of hexavalent chromium on the ether oxygen with formation of an oxonium salt **166** :



166

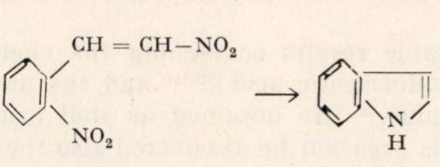
The nature of the two groups R and R′ determines the manner in which the oxonium salt is subsequently stabilized.

The reactions of cleavage of the epoxide ring carried out with chromyl chloride [213,218,226] support the proposed mechanism and confirm the bielectronic oxidative character of the hexavalent chromium derivatives.

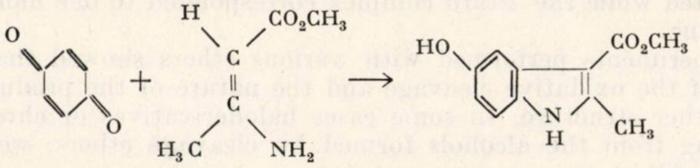
STUDIED IN THE FIELD OF INDOLE AND OTHER HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Professor Nenitzescu brought important contributions to the chemistry of heterocycles, especially to the class of indole compounds. The work he performed for his doctoral thesis [1-3] on the synthesis of pyrrole derivatives, was considered by him as part of the field of Professor Hans Fischer so that they will not be mentioned here. A few other studies in the pyrrole field represent only an extension of his research in the indole chemistry and will be referred to later on.

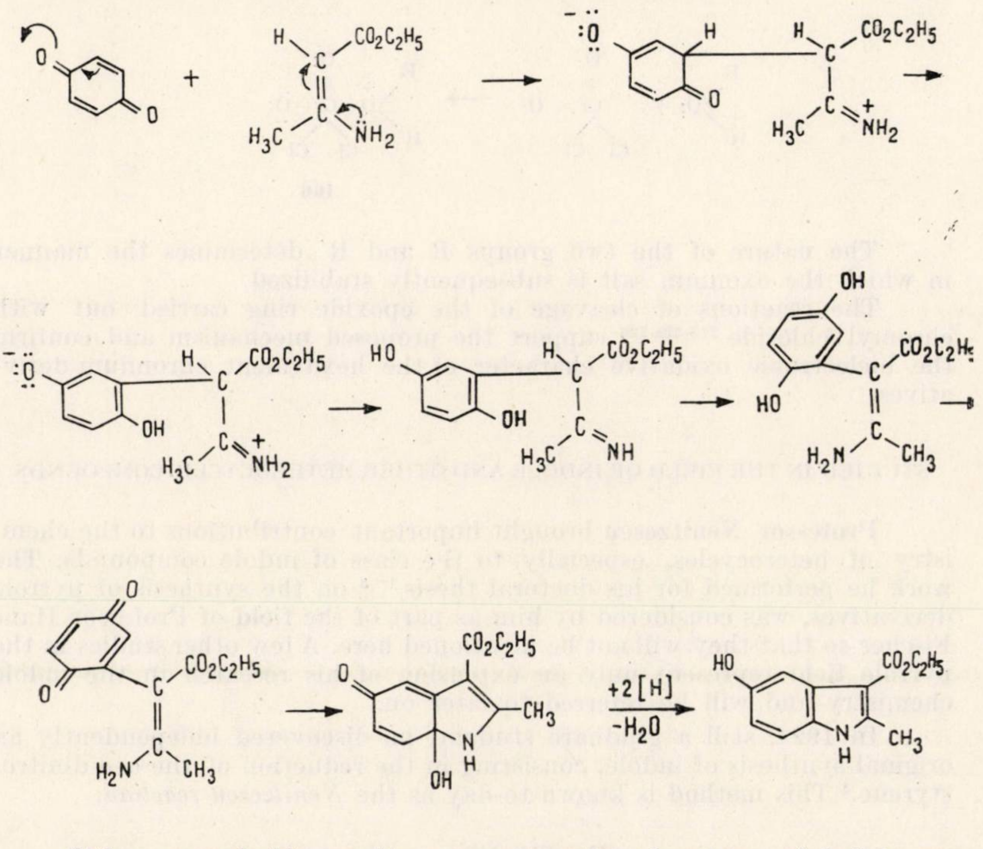
In 1924, still a graduate student, he discovered independently an original synthesis of indole, consisting in the reduction of the ω-*o*-dinitrostyrene.[4] This method is known to-day as the *Nenitzescu reaction*.



A second *Nenitzescu synthesis* of indole was completed after his home return, in 1929.[11] This is widely used nowadays for obtaining 5-hydroxyindole derivatives.

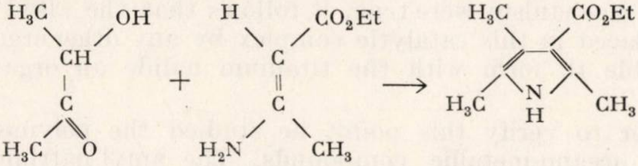

O
O
H
CO2CH3
C
C
H3C
NH2
HO
CO2CH3
N
H
CH3

Professor Nenitzescu had resumed during the last years the study of the reaction discovered by him 35 years ago and strong evidence was vrought forward in favour of the following mechanism [206]:

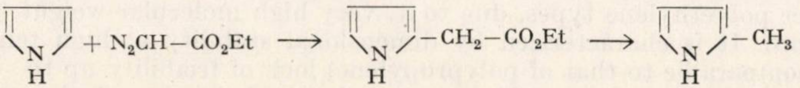

O
O
H
CO2C2H5
C
C
H3C
NH2
O
H
O
H
CO2C2H5
C
C
+
H3C
NH2
O
H
CO2C2H5
C
OH
C
+
H3C
NH2
HO
H
CO2C2H5
C
OH
C
H3C
NH
OH
CO2C2H5
C
HO
C
H2N
CH3
O
CO2C2H5
C
O
C
H2N
CH3
O
CO2C2H5
CH3
N
H
OH
+2 [H]
-H2O
HO
CO2C2H5
N
H
CH3

Other remarkable results concerning the chemistry of indole are the synthesis of 3-indoleacetic acid [100,110] and the new syntheses of serotonine and tryptamine.[100] He obtained as well enamines derived from indoxyls and on this occasion he discovered also their oxidative dimerization to derivatives of 2,2-biindole.[217]

The β-aminocrotonic ester was used by Professor Nenitzescu in a new synthesis of substituted pyrroles[96]:



The synthesis of pyrroles was an early concern of his. More recently, with diazoacetic acid as a reagent he succeeded in substituting the α-position of the pyrrole nucleus.[21]



Oxazoles,[9] imidazolines,[145] dihydropyridazines and tetrazines[172] formed also the object of several papers.

THE POLYMERIZATION OF ETHYLENE BY MEANS OF AMYL-NATRIUM–TITANIUM TETRACHLORIDE CATALYST

Professor Nenitzescu started working in this field in 1965 ; he wanted to clarify the part played by the titanium tetrachloride in the, at that time novel, ethylene polymerization method of Ziegler. The remarkable feature of this method seemed to be the catalyst. This was usually presented as consisting of a mixture of triethyl-aluminium (or other alkylated aluminium compounds) and titanium (or other transitional metals) halides — these last acting as activators.

The published theories concerning the mechanism of ethylene polymerization by these catalysts, assumed an insertion of the ethylene molecule between the alkyl radical and the aluminium atom ; it was generally admitted that the growth of the macromoleculare chain occured according to a anionic mechanism. These interpretations did not take into account the part played by the transitional metal halide, though it seemed that in the polymerization conditions used by Ziegler it was of growamount importance.

Professor Nenitzescu proposed in 1956 the first explanation for the part played by titanium tetrachloride in this type of polymerization.

He suggested that a reaction takes place between the alkyl-aluminium compound and the titanium tetrachloride, resulting in a more or less alkylated titanium compound of type $R_{4-x}TiCl_x$[87] in which the Ti atom has the valence 4 or less.[88,97]

Profesor Nenitzescu's hypothesis that the occurence of the organotitanium compound is a necessary step in the process of catalyst formation, is at present unanimously accepted.

According to the proposed new mechanism it follows that the part played by the organo-aluminium derivatives consists only in providing the alkyl group for the formation of the organo-titanium compound. In case this mechanism were true, it follows that the alkyl aluminium could be replaced in this catalytic complex by any other organo-metallic compound able to form with the titanium halide an organo-titanium compound.

In order to verify this point, he studied the polymerization by using other organo-metallic compounds. The amyl-natrium—titanium tetrachloride catalyst system proved to be the most efficient. This new catalyst has the advantage of being easy to prepare, cheap and very active.

The resulting polymer has specific properties which differ from those of other polyethylene types, due to it, very high molecular weight (above 1 milion). It is characterized by dimensional stability at high temperature (comparable to that of polypropylene) lock of friability up to —100°, exceptional resistence to oxidation; it is insoluble in the solvents specific to other polyethylenes.

The mechanical properties, especially the resistence are very good. The material may be processed by extrusion, injection [187] and may be drawn in mono filaments. Its field of uses lyes between those of polyolefins and polyamides, while in some instances it may replace even the PTFE.

The Romanian polyethylene obtained by means of the Nenitzescu method has been widely patented. Based on the new technology, a large pilot plant is on stream in Romania.

OTHER FIELDS OF RESEARCH

The scientific activity of Professor Nenitzescu comprised also other domains apart from those mentioned before.

He has discovered the Cannizzaro reaction between aromatic aldehydes and formaldehydes,[32] has worked out a method for obtaining yperite out of ethylene oxide and hydrogen sulphide, remarkable by its simplicity,[35,37,43] he has obtained *amphi*-fluoroquinone,[85] 10.11-benzofluoranthrene,[76] as basic representatives of the respective classes, as well as pentalene derivatives.[169] Out of his works on petroleum chemistry we may note the isolation and the establishment of the structure of naphthenic acids in the Romanian oil,[56] the demonstration of the unbranched structure of the paraffins isolated from ceresine,[52,65] the study of the composition of some Romanian benzines [59,60] and his paper on the origin of petroleum.[51]

Organo-magnesium compounds,[17,24,75] organic compounds with arsenic [10,54] and mercury,[53] carbenes,[142,143] azlactones,[173] β-keto-esters [178] have also been the subject of some papers; he has clarified the dispute existing in literature in connection with tartric acids belonging to the D or L series.[90]

More ample studies on aliphatic *aci*-nitroderivatives,[14,16,18,104] have led to a better knowledge of this domain and to the establishment of the mechanism of the hydroxamic acids formation.[23] Professor Nenitzescu has brought original contributions to fields of applied chemistry too, which have been the object of many patents.

Besides the *Nenitzescu reactions* and the *Nenitzescu hydrocarbons* mentioned before, the *Prins — Nenitzescu reaction* [47] is also known in literature as well as the *Nenitzescu acid* obtained in reactions catalysed by aluminium chloride.[68]

Margareta Avram

SCIENTIFIC PAPERS

1924 1. H. Fischer und C. D. Nenitzescu, Synthesen der Phyllopyrrol-carbonsäure, *Liebigs Ann. Chem.*, **439**, 175 (1924).

1925 2. H. Fischer und C. D. Nenitzescu, Einwirkung von Formaldehyd und von substituierten Alkoholen auf Pyrrolderivate und eine neue Synthese der Kryptopyrrol-carbonsäure, *Liebigs Ann. Chem.*, **443**, 113 (1925).

3. H. Fischer und C. D. Nenitzescu, Synthese der carboxylierten Kryptopyrrolcarbonsäure und einiger Methene, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Ehrlichschen Dimethyl-amido-benzaldehydreaktion, *Hoppe-Seyelr's Z. physiol. Chem.*, **145**, 295 (1925).

4. C. D. Nenitzescu, Über eine neue Indol-Synthese, *Ber. dtsch. chem. Ges*,. **58**, 1063 (1925).

1926 5. C. D. Nenitzescu, Considération sur les configurations électroniques des combinaisons complexes, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **8**, 10 (1926).

1928 6. C. D. Nenitzescu, Dérivés du Bz-tétrahydro-Indol. Note I-ère, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **10**. 131 (1928).

7. C. D. Nenitzescu et V. Scortzeanu, Dérivés du Bz-tétrahydro-indol. Note II-me, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **10**, 134 (1928).

8. C. D. Nenitzescu, Dérivés du Bz-tetrahydro-indol. Note III-me, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **10**, 141 (1928).

9. S. Minovici, C. D. Nenitzescu et B. Angelescu, Sur quelques dérivés du 2.5-diphenyl-oxazole, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **10**, 149 (1928).

1929 10. C. D. Nenitzescu, Contribuţii experimentale la cunoaşterea compuşilor organic ai arsenului, folosiţi ca gaze de luptă, *Revista Antigaz*, nr. 2—3, 1 (1929).

11. C. D. Nenitzescu, Über einige Derivate des 2-Methyl-5-Oxy-indols, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **11**, 37 (1929).

12. C. D. Nenitzescu und D. Isăcescu, Über eine Abänderung der Gattermannschen Methode zur Darstellung von Phenol- und Pyrrol-aldehyden, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **11**, 135 (1929).

13. C. D. Nenitzescu, Über einige Umsetzungen der Magnesyl-Pyrrole und Indole, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **11**, 130 (1929).

14. C. D. Nenitzescu, Über die Einwirkung von Iod auf *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **62**, 2669 (1929).

1930 15. C. D. Nenitzescu, C. N. de Bie şi I. Cantuniari, Arbanita. Cloro-cetone aromatice din petrolul românesc, *Revista Antigaz*, nr. 7—9, 1 (1930).

16. C. D. Nenitzescu und D. Isăcescu, Über die Einwirkung von Iod und von Halogen-Derivaten auf *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen, *Ber. dtsch. chem. Ges*,. **63**, 2484 (1930).

17. C. D. Nenitzescu, Le mécanisme de l'action des composés organo-magnésiens sur les amides N-disubstituées des acides α,β-non saturés, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **12**, 48 (1930).

1931 18. C. D. Nenitzescu und D. Isăcescu, Über die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Iod-nitro-Verbindugen. III. Mitteilung, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **13**, 89 (1931).

19. C. D. Nenitzescu und C. N. Ionescu, Durch Metall-halogenide katalysierte Reaktionen. I. Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Halogenverbindungen in Gegenwart von Cycloparaffinen, *Liebigs Ann. Chem.*, **491**, 189 (1931).

20. C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu und C. N. Ionescu, Durch Metall-halogenide katalysierte Reaktionen. II. Über den Mechanismus der Friedel-Craftsschen Reaktion, *Liebigs Ann. Chem.*, **491**, 210 (1931).

21. C. D. Nenitzescu und E. Solomonica, Über die Einwirkung von aliphatischen Diazoverbindungen auf Pyrrol und seine Homologen, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **64**, 1942 (1931).

1932 22. C. D. Nenitzescu und C. N. Ionescu, Arbeiten mit präparativen Zweck, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **14**, 65 (1932).

23. C. D. Nenitzescu und D. Isăcescu, Über den Mechanismus des Übergangs der Nitroderivate in Hydroxamsäuren. IV. Mitteilung. Über *aci*-Nitro-Verbindungen, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **14**, 53 (1932).

24. C. D. Nenitzescu et I. Cantuniari, Le mécanisme de l'action des composés organo-magnésiens sur les amides N-disubstituées des acides α,β-no nsaturés. Note II-me, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **14**, 62 (1932).

25. C. D. Nenitzescu und I. Cantuniari, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. III. Mitteilung. Versuche in der Cyclopentan-Reihe, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **65**, 807 (1932).

26. C. D. Nenitzescu und I. Cantuniari, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. IV. Mitteilung. Versuche mit vergifteten Katalysatoren, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **65**, 1449 (1932).

1933 27. C. D. Nenitzescu und I. Chicoș, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. V. Mitteilung. Über die bei der Kondensation von Cyclohexan und Acetylchlorid entstehenden Verbindungen, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 969 (1933).

28. C. D. Nenitzescu und I. Cantuniari, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. VI. Mitteilung. Die Umlagerung des Cyclohexans in Methylcyclopentan, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 1907 (1933).

29. C. D. Nenitzescu und D. Isăcescu, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. VII. Mitteilung. Über Hydrierungs-Erscheinungen bei der gewöhnlichen Friedel-Craftsschen Reaktion, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 1100 (1933).

30. C. D. Nenitzescu and C. Pană, A new Method for the Analysis of Industrial Phosgene, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **15**, 45 (1933).

31. C. D. Nenitzescu und A. Drăgan, Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *n*-Hexan und *n*-Heptan, allein und in Gegenwart von Halogenderivaten. Eine Überführung von Paraffin- in Cycloparaffin-Kohlenwasserstoffe. VIII. Mitteilung, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 1892 (1933).

1934 32. C. D. Nenitzescu und I. Gavăt, Einige Beobachtungen über die Cannizzarosche Reaktion, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **16**, 42 (1934).

33. C. D. Nenitzescu und I. Cantuniari, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. IX. Mitteilung. Über den Mechanismus der Ketonbildung aus Cycloparaffinen und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, *Liebigs Ann. Chem.*, **510**, 269 (1934).

34. C. D. Nenitzescu und D. Isăcescu, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. X. Mitteilung. Über die hydrierende Wirkung des Systems Aluminiumchlorid-gesättigter Kohlenwasserstoff gegenüber einigen anorganischen Halogeniden, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **67**, 1391 (1934).

35. C. D. Nenitzescu und N. Scărlătescu, Über eine eigentümliche Umsetzung des Dichlor-diaethyl-sulfids mit Halogenverbindungen, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **67**, 1142 (1934).

36. C. D. Nenitzescu, C. N. Ionescu et N. Scărlătescu, Une nouvelle méthode pour déterminer la pénétration de l'ypérite dans les matériaux de protection, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **16**, 131 (1934).

1935 37. C. D. Nenitzescu und N. Scărlătescu, Über die Addition von Schwefelwasserstoff und Merkaptanen an Alkylenoxyde, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **68**, 587 (1935).

38. C. D. Nenitzescu und I. Chicoș, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XI. Mitteilung. Über die Verzweigung der Kohlenstoffkette bei der Umsetzung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **68**, 1584 (1935).

39. C. D. Nenitzescu und I. Gavăt, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen XII. Mitteilung. Über eine Halogenwanderung in Kohlenstoffketten und Ringen, *Liebigs Ann. Chem.*, **519**, 260 (1935).

40. C. D. Nenitzescu et G. Vîntu, Études sur les cétones obtenues par condensation des hydrocarbures saturés avec le chlorure d'acétyle en présence du chlorure d'aluminium. (Note XIII sur le chlorure d'aluminium). *Bull. Soc. chim. France*, **1935**, 2209.

41. C. D. Nenitzescu, I. Gavăt et G. Vîntu, Sur le mécanisme de l'addition des hydrocarbures aromatiques aux doubles liaisons éthyléniques en présence du chlorure d'aluminium (Note XIV sur le chlorure d'aluminium). *Bull. École Polytechn.* (*Bucarest*), **6**, 115 (1934–1935).

42. C. D. Nenitzescu and E. Solomonica, Phenylbenzoyldiazomethane, *Organic Syntheses*, **15**, 62 (1935); col. vol. II, p. 496.

43. C. D. Nenitzescu et N. Scărlătescu, Nouvelle méthode de fabrication de l'ypérite, *Bull. École Polytechn.* (*Bucarest*), **7**, 61 (1935–1936).

1936 44. C. D. Nenitzescu und E. Ciorănescu, Über eine Ring-Erweiterung bei der katalytischen Dehydrierung eines Cyclopentan-Derivates, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **69**, 1040 (1936).

45. C. D. Nenitzescu und E. Ciorănescu, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XV. Mitteilung. Über die Darstellung gesättigter Ketone durch Anlagerung von Säurechloriden an Olefine und Hydrierung mittels Aluminiumchlorids, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **69**, 1820 (1936).

46. H. Hopff, C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu und I. Cantuniari, Über die Einwirkung von Acetylchlorid und Kohlenoxyd auf gesättigte Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **69**, 2244 (1936).

47. C. D. Nenitzescu und V. Przemetski, Über Halogenwanderung unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids. II. Mitteilung. Über eine Halogenwanderung bei den Additionsprodukten von Halogenethern an Olefine, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **69**, 2706 (1936).

1937 48. C. D. Nenitzescu, E. Ciorănescu und I. Cantuniari, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XVI. Mitteilung. Über die Struktur des aus Methylcyclohexan und Acetylchlorid gewonnenen Ketons, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **70**, 277 (1937).

49. C. D. Nenitzescu und D. Curcăneanu, Über Halogenwanderungen unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids. III. Mitteilung, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70**, 346 (1937).

50. C. D. Nenitzescu und I. Gavăt, Über Halogenwanderungen unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids. IV. Mitteilung, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **70**, 1883 (1937).

51. C. D. Nenitzescu, The present State of our Knowledge on the Origin of Petroleum, *J. Inst. Petrol Technologists*, **23**, 469 (1937); *Moniteur du Pétrole Roumain*, **1939** (4), 1.

1938 52. C. D. Nenitzescu, S. Țițeica und I. Irimescu, Über eine empirische Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Zahl der Kohlenstoffatome bei höheren normalen Paraffinen, *Naturwissenschaften*, **26**, 629 (1938).

53. C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu und C. Gruescu, Zur Merkurierung des Benzols und des Chlorbenzols, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **20**, 127 (1938).

54. C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu und C. Gruescu, Zur Einführung des Arsens im aromatischen Kern mittels Quecksilber-Verbindungen, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, **20**, 135 (1938).

55. C. D. Nenitzescu und D. Curcăneanu, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XVII. Mitteilung. Über den Mechanismus der Kondensation von Kohlenoxyd mit Cyclohexan, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **71**, 2063 (1938).

56. C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu und T. Volrap, Über die Isolierung einiger Säuren aus dem Erdöl, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **71**, 2056 (1938).

1939 57. C. D. Nenitzescu, Zur Kenntnis der Katalyse durch Aluminiumchlorid, *Angew. Chem.*, **52**, 231 (1939).

58. C. D. Nenitzescu, I. Gavăt und D. Cocora, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XVIII. Mitteilung. Über eine Kondensation des 9.10-Dihydroanthracens mit Säurechloriden, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **72**, 819 (1939).

59. C. D. Nenitzescu and A. Constantinescu, Composition of some Roumanian straight-run Gasoline, *Journal of the Institute of Petroleum*, **25**, 149 (1939).

60. C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu und A. Isopescu, Zur Kenntnis der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den mittleren Fraktionen des Erdöls, *Osterr. Chemiker-Ztg.*, **42**, 350 (1939).

61. C. D. Nenitzescu und D. Curcăneanu, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XX. Mitteilung. Kondensation der Olefine mit den Chloriden ungesättigter Säure in reduzierenden Kohlenwasserstoffmedium, *Bul. Soc. Chim. Rom.*, (II) **1**, 133 (1939).

62. C. D. Nenitzescu und D. Curcăneanu, Über Halogenwanderungen unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids. VI. Mitteilung. Hydrierende-dehydrierende Disproportionierung in der aromatischen Cycloparaffinreihe, *Bull. Soc. Chim. Rom.* (II) **1**, 125 (1939).

1940 63. C. D. Nenitzescu, I. Gavăt und D. Cocora, Über die Wanderung von Halogenatom in Kohlenstoffketten und Ringen. V. Mitteilung, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **73**, 233 (1940).

64. C. D. Nenitzescu, E. Ciorănescu und V. Przemetski, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XIX. Mitteilung. Synthese der stereoisomeren 9-Methyldekalone, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **73**, 313 (1940).

1941 65. C. D. Nenitzescu und I. Irimescu, Zur Kenntnis der festen Kohlenwasserstoffe aus dem Erdöl. Über die Kohlenwasserstoffe des Röhrenwachses, *Osterr. Chemiker-Ztg.*, **44**, 1 (1941).

66. C. D. Nenitzescu und V. Przemetski, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XXI. Mitteilung. Wege zum 8-Methylhydrindanon-(1), *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **74**, 676 (1941).

67. C. D. Nenitzescu, E. Ciorănescu und M. Maican, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XXII. Mitteilung. Synthesen von Hydrophenanthren-Derivate, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **74**, 687 (1941).

1942 68. C. D. Nenitzescu und E. Ciorănescu, Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen. XXIII. Mitteilung. Versuche zur Synthese von Verbindungen mit Steringerüst, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **75**, 1765 (1942).

1944 69. C. D. Nenitzescu and V. Vîntu, Mesomerism and Substitution in Aromatic Compounds, *Acad. Roum. Bull. section scientifique*, XXVII (4), 1 (1944); *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **77**, 705 (1944) (Ger.).

1945 70. C. D. Nenitzescu, Über die Aluminiumchlorid-Katalyse auf dem Gebiete nichtaromatischer Verbindungen, *Acad. Roum. Bull. section scientifique*, XXVII (10), 1 (1945).

1948 71. C. D. Nenitzescu et C. Bucur, Contribution à l'étude des composés à saveur, sucrée de la série de la *m*-nitraniline, *Bul. Inst. Natl. Cercet. Teh.*, **3** (1), 15 (1948).

1950 72. C. D. Nenitzescu und V. Ioan, Zur Kenntnis der Polymeren Pyrrole, *Acad. R.P.R.*, *Lucrările Sesiunii, iunie* **1950**, 810 (Rom.); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **1** (1), 55 (1956) (Ger.).

73. C. D. Nenițescu și E. Ciorănescu, Prepararea unui medicament cu acțiune antituberculoasă, *para*-acetil-amino-benzaldehidtiosemicarbazona, *Acad. R.P.R.*, *Lucrările Sesiunii, iunie* **1950**, 828.

74. C. D. Nenițescu și I. Pogany, Derivați alchilici ai celulozei. Comunicarea I. Metil-celuloza, *Acad. R.P.R. Lucrările Sesiunii, iunie* **1950**, 796.

75. C. D. Nenitzescu and I. Necșoiu, The Synthesis of Cyclic Alcohols and Olefins by the Interaction of Dimagnezium Halides and Esters, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3483 (1950).

76. C. D. Nenitzescu and M. Avram, The Polymerisation of 1.2-Dihydronaphthalene

and the Dehydrogenating Condensation of 1.2.3.4-Tetrahydronaphthalene, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3486 (1950).

77. C. D. Nenitzescu und C. Bucur, Über eine neue Darstellung und einige Derivate des 5-Nitrofurfurols, *Acad. R.P.R. Lucrările Sesiunii, iunie* **1950**, 818 (Rom.); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **1** (1), 155 (1956) (Ger.).

1951 78. C. D. Nenițescu și A. Glatz, Studiul tehnologic al fabricării hexaclorciclohexanului, *Acad. R.P.R. Bul. St. Secț. St. Teh. Chim.*, **3** (1), 123 (1951).

1954 79. C. D. Nenițescu, S. Țițeica și V. Ioan, Mecanismul alchilării inelului aromatic. Studiul cinetic al condensării benzensulfonatului de benzil cu hidrocarburi aromatice, *Comunic. Acad. R.P.R.*, **4**, 737 (1954).

80. C. D. Nenitzescu and I. Dinulescu, Acylaminomethylation, a General Method of Substitution of the Aromatic Ring, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **2**, 47 (1954) (Eng.); *Comunic. Acad. R.P.R.* **4**, 45 (1954) (Rom.).

1955 81. C. D. Nenitzescu, M. Avram et E. Șliam, L'isomérisation catalytique des hydrocarbures saturés. Le mécanisme de l'activation du chlorure d'aluminium par l'eau, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 1266.

82. C. D. Nenitzescu, S. Țițeica et V. Ioan, Sur le mécanisme de la réaction d'alcoylation du noyau aromatique. I. Étude cinétique de la condensation des hydrocarbures benzéniques avec quelques benzène-sulfonates de benzyle substitués, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 1272.

83. C. D. Nenitzescu, S. Țițeica et V. Ioan, Sur le mécanisme de la réaction d'alcoylation du noyau aromatique. II. La condensation du chlorure de benzyle et du benzène, en catalyse homogène acide, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 1279.

1956 84. C. D. Nenitzescu, M. Avram und E. Șliam, Über die Reduktion des 5-Nitro-uracils mit Natriumdithionit, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **1** (1), 73 (1956) (Ger.); *Studii Cercetări Chim.*, **4**, 15 (1956) (Rom.).

85. C. D. Nenitzescu und M. Avram, Über das Amphi-fluorochinon, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **1** (2), 57 (1956) (Ger.); *Studii Cercetări Chim.*, **4**, 57 (1956) (Rom.).

86. C. D. Nenitzescu und S. Țițeica, Über eine Beziehung zwischen den Schmelzpunkten und der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Reihe der höheren normalen Paraffine, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **1** (2), 65 (1956) (Ger.); *Studii Cercetări Chim.*, **4**, 65 (1954) (Rom.).

87. C. D. Nenitzescu, C. Huch und A. Huch, Über die Normaldruck-Polymerisierung des Aethylens durch Zink- und Natrium-Alkyle, *Angew. Chem.*, **68**, 438 (1956).

88. C. D. Nenițescu, C. Huch și A. Huch, Mecanismul reacției de polimerizare a etenei la presiune joasă, *Revista de Chimie* (*București*), **7**, 573 (1956).

89. C. D. Nenitzescu, S. Țițeica și V. Ioan, Despre mecanismul reacțiilor de alchilare ale inelului aromatic, Reacții de alchilare catalizate de acizi protonici, *Studii Cercetări Chim.*, **4**, 207 (1956).

1957 90. C. D. Nenitzescu, Assignement of D and L Prefixes to the Tartaric Acids, *J. Chem. Educ.*, **34**, 147 (1957).

91. C. D. Nenitzescu, V. Ioan und L. Teodorescu, Über die Alkylierung des aromatischen Kerns mit Sulfonsäureestern, *Chem. Ber.*, **90**, 585 (1957).

92. C. D. Nenitzescu, S. Țițeica und V. Ioan, Durch Protonsäure katalysierte Alkylierungs-reaktionen des aromatischen Kerns mit Sulfonsäureestern und Alkylhalogeniden, *Acta Chim. Acad. Scient. Hungaricae*, **12**, 195 (1957).

93. H. Kehaian und C. D. Nenitzescu, Über die Assoziation der Benzolsulfonsäure in Benzollösung, *Chem. Ber.*, **90**, 685 (1957).

94. M. Avram, C. D. Nenitzescu und M. Maxim, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. I. 1.3-Disubstituierte Cyclobutanderivate, *Chem. Ber.*, **90**, 1424 (1957).

95. M. Avram, C. D. Nenitzescu und E. Marica, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. II. Ein Beitrag zur Kenntnis des Cyclobutadiens, *Chem. Ber.* **90**, 1857 (1957).

96. C. D. Nenițescu, I. Necșoiu și M. Zalman, O sinteză a inelului pirolic prin condensarea α-hidroxi-cetonelor cu ester β-amino-crotonic, *Comunic. Acad. R.P.R.*, **7**, 421 (1957).

97. C. D. Nenițescu, C. Huch, A. Huch, N. Dumitrescu și M. Gavăt, Polimerizarea etilenei la presiune normală. Nota II, *Revista de Chimie* (*București*), **8**, 395 (1957).

98. C. D. Nenitzescu, M. Avram und D. Dinu, Untersuchungen in der Cyclobutan-

reihe. III. Über Benzocyclobutadien, *Chem. Ber.*, **90**. 2541 (1957).

99. C. D. Nenitzescu, Reaktisii protekaiushchie putiom gidrid-iona, v khimii uglevodorodov, *Uspekhi khimii*, **26**, 399 (1957).

1958 100. C. D. Nenitzescu und D. Răileanu, Synthesen des Heteroauxins, des Triptamins und des Serotonins, *Chem. Ber.*, **91**, 1141 (1958).

101. C. D. Neniţescu, M. Avram şi M. Maxim, Derivaţi bromuraţi ai 2-ftalimidopropanului, *Studii Cercetări Chim.*, **6**, 239 (1958).

102. C. D. Neniţescu, E. Ciorănescu şi L. Bîrlădeanu, O condensare Diels-Alder a antranilului cu N-fenil-maleinimidă, *Comunic. Acad. R.P.R.*, **8**, 775 (1958).

103. C. D. Neniţescu, I. Necşoiu şi M. Zalman, Condensarea clorurii de oxalil cu piroli substituiţi, *Comunic. Acad. R.P.R.*, **8**, 659 (1958).

104. C. D. Nenitzescu i I. G. Dinulescu, Ravnovesie mezhdu izo- i normal'noi formami 9-nitrofluorena, *Izvestia Akad. Nauk SSSR*, **1958**, 1228.

105. C. D. Neniţescu, I. Pogany şi G. Mihai, Influenţa mărimii inelului în reacţiile cicloolefinelor simple C_5-C_8 cu clorură de acetil, în prezenţa clorurii de aluminiu, *Studii Cercetări Chim.*, **6**, 375 (1958).

106. C. D. Nenitzescu und A. T. Balaban, Zur Chemismus der Hydridübertragung bei der Schollschen Reaktion, *Chem. Ber.*, **91**, 2109 (1958).

107. C. D. Nenitzescu and F. Badea, Simplified Method for the Preparation of Sodium Hydride and Complex Hydrides Derived from it, *Bul. Inst. Politeh. Bucureşti*, **20** (3), 93 (1958).

1959 108. C. D. Nenitzescu, I. Necşoiu, A. Glatz und M. Zalman, Aluminiumchlorid-Katalysen. XXV. Eine neue Umlagerung der Phenylalkane, *Chem. Ber.*, **92**, 10 (1959).

109. C. D. Neniţescu şi I. G. Dinulescu, Izomerizarea 1,2-*trans*-dibrom-ciclohexanului sub acţiunea bromurii de aluminiu, *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 7 (1959).

110. C. D. Neniţescu şi D. Răileanu, O sinteză nouă a acidului 3-indoli-acetic, *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 243 (1959).

111. M. Avram, E. Marica und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. IV. Über ein Silber-nitrat-Komplex $C_4H_4.AgNO_3$, *Chem. Ber.*, **92**, 1088 (1959).

112. C. D. Neniţescu şi F. Badea, Despre dehidrogenarea catalitică a ciclooctatetraenei, în fază gazoasă, *Comunic. Acad. R.P.R.*, **9**, 245 (1959).

113. M. Avram, D. Dinu und C. D. Nenitzescu, A new Dimer of Benzocyclobutadiene, *Chem. & Ind.*, **1959**, 257.

114. E. Ciorănescu, A. Bucur, A. Mihai şi C. D. Neniţescu, 1,2-Benzociclohepten-4-ol şi 1,2-benzociclohepta-1,3-diona obţinute prin desaminarea 1-aminometil-1,2,3,4-tetrahidronaftalinei, *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 339 (1959).

115. M. Avram, E. Marica und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. V. Über einige Brom-derivate des Cyclobutans, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **4**, 253 (1959) (Ger.); *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 155 (1959) (Rom.).

116. M. Avram und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. VI. Versuche über den Abbau der aus 1.3-Diamino-cyclobutan herrührenden quartären Salze, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **4**, 265 (1959) (Ger.); *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 169 (1959) (Rom.).

117. I. Pogany, G. Mihai şi C. D. Neniţescu, Aducţi ai fenil-ciclooctatetraenei cu ester acetilen-dicarboxilic şi cu benzochinonă, *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 235 (1959).

118. A. T. Balaban und C. D. Nenitzescu, Aluminiumchlorid-Katalysen. XXVI. Die Reaktion der Alkane mit Kohlenoxyd, *Liebigs Ann. Chem.*, **625**, 66 (1959).

119. A. T. Balaban und C. D. Nenitzescu, Aluminiumchlorid-Katalysen. XXVII. Eine Synthese von Pyryliumsalzen aus Säurechloriden und Olefinen, *Liebigs Ann. Chem.*, **625**, 74 (1959).

120. V. Ioan, L. Teodorescu, S. Ţiţeica şi C. D. Neniţescu, Mecanismul reacţiei de alchilare a inelului aromatic. III. Acţiunea catalitică a acidului benzen-sulfonic în reacţia clorurii de benzil cu benzenul, *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 345 (1959) (Rom.); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **4**, 171 (1959) (Rus.).

121. V. Ioan, L. Teodorescu, S. Ţiţeica şi C. D. Neniţescu, Mecanismul reacţiei de alchilare a inelului aromatic. IV. Alchilarea cu diferite halogenuri de benzil, *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 355 (1959) (Rom.); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **4**, 179 (1959) (Rus.).

122. M. Avram, E. Marica, I. Pogany und C. D. Nenitzescu, Umwandlung von Cyclobutadien-Quecksilber in Cyclooctatetraen, *Angew. Chem.*, **71**, 626 (1959).

123. A. T. Balaban şi C. D. Nenițescu, Despre decarbonilarea clorurii acidului 1,4-dihidro-naftalin-1-carboxilic şi consecințele asupra mecanismului reacției Scholl şi Gattermann-Koch, *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 521 (1959).

124. C. D. Nenițescu, M. Avram, E. Marica, M. Maxim şi D. Dinu, Cercetări pentru obținerea ciclobutadienei, *Studii Cercetări Chim*, **7**, 481 (1959).

125. C. D. Nenițescu şi A. Glatz, O nouă transpoziție a fenil-alcanilor. Transpoziții în seria difenilbutanilor, *Studii Cercetări Chim.*, **7**, 505 (1959).

1960 126. C. D. Nenitzescu und M. Avram, Über Komplexe von Olefinen mit Metallen, *Angew. Chem.*, **72**, 39 (1960).

127. C. D. Nenitzescu, Eine neue Umlagerung der Phenylalkane und ihre Beziehung zur Friedel-Crafts-Reaktion, *Experientia*, **16**, 332 (1960).

128. A. T. Balaban und C. D. Nenitzescu, Eine Ringverengung von Pyryliumsalzen zu Furanderivaten, *Chem. Ber.*, **93**, 599 (1960).

129. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, Preparation of Pyrylium Salts by Olefin Diacylation. The two Pyrylium Salts Formed in Amylene Diacetylation with Various Catalyis, *Tetrahedron Letters*, **1960**, nr. 2, p. 7.

130. E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Maxim şi C. D. Nenițescu, O nouă metodă de separare a tioureei de tiocianatul de amoniu, *Studii Cercetări Chim.*, **8**, 67 (1960) (Rom.); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **5**, 223 (1960) (Rus.).

131. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, Reactions Catalysed by Aluminium Chloride. XXVIII. The Reactions of Cycloalkanes with Carbon Monoxide, *Tetrahedron*, **10**, 55 (1960).

132. I. Necşoiu and C. D. Nenitzescu, Intermediate Formation of Carbonium Ions in Oxidation of Saturated Hydrocarbons by Chromic Acid, *Chem. & Ind.*, **1960**,377.

133. M. Avram, G. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Die Konfiguration der Addukte des Cyclooctatetraens mit Maleinsäure-anhydrid und Acetylendicarbonsäuremethlylester, *Liebigs Ann. Chem.*, **636**, 174 (1960).

134. M. Avram, E. Şliam und C. D. Nenitzescu, Über Metallkomplexe von Abkömmlinge des Tricyclo[$4.2.2.0^{2,5}$]decadiens und triens, *Liebigs Ann. Chem.*, **636**, 184 (1960).

135. M. Avram, D. Dinu, G. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. VII. Über Dibenzotricyclooctadien und Dibenzotricyclooctatetraen, *Chem. Ber.*, **93**, 1789 (1960).

136. I. G. Dinulescu, M. Avram und C. D. Nenitzescu, Dien-Synthesen des 2.3-Dihydronaphthalins und des Naphthalins mit N-Phenyl-maleinimid, *Chem. Ber.*, **93**, 1795 (1960).

137. M. Maxim, M. Avram şi C. D. Nenițescu, Desaminarea 3-benziloxi-ciclobutilaminei cu acid azotos, *Studii Cercetări Chim.*, **8**, 187 (1960).

138. C. D. Nenițescu, M. Avram, E. Marica, D. Dinu şi E. Şliam, Complecşi metalici ai unor diene ciclice, *Aspecte din chimia hidrocarburilor, Acad. R.P.R.*, **1960**, 41.

139. C. D. Nenițescu şi A. T. Balaban, O reacție de diacilare a alchenelor ducînd la săruri de piriliu, *Aspecte din chimia hidrocarburilor, Acad. R.P.R.*, **1960**, 95.

140. C. D. Nenițescu, I. Necşoiu şi M. Zalman-Adlersberg, O nouă transpoziție a fenil-alcanilor, *Aspecte din chimia hidrocarburilor, Acad. R.P.R.*, **1960**, 213.

141. C. D. Nenițescu, I. G. Dinulescu şi M. Avram, Sinteze dien în seria naftalinei, *Aspecte din chimia hidrocarburilor, Acad. R.P.R.*, **1960**, 149.

142. F. Badea und C. D. Nenițescu, Neue Methode zur Darstellung von Carbenen, *Angew. Chem.*, **72**, 415 (1960).

143. V. Ioan, F. Badea, E. Ciorănescu und C. D. Nenitzescu, Dichlorcarben beim thermischen Zerfall von Silber-trichloracetat, *Angew. Chem.*, **72**, 416 (1960).

144. A. T. Balaban i C. D. Nenitzescu, Ultrafioletovyi spektr pogloschchenia khlorara pirilia, *Izvestia Akad. Nauk SSSR*, **1960**, 2064.

145. E. Ciorănescu, A. Bucur şi C. D. Nenițescu, 2,4-Difenil-5-imidazolinonă prin descompunerea α-azido-fenil-acetatului de etil, *Studii Cercetări Chim.*, **8**, 557 (1960).

146. C. D. Nenițescu, D. Răileanu şi N. Anghelide, O nouă sinteză a esterului 3-indolil-piruvic, *Studii Cercetări Chim.*, **8**, 551 (1960) (Rom.); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 59 (1963) (Rus.).

1961 147. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins. Part. II. The two Pyrylium Salts Formed in Diacetylation of 2-Methylbut-2-ene, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3553.

148. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins. Part III. Diacylation of Cyclic Olefins and a Novel Synthesis of Isoquinoline Derivatives, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3561.

149. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, M. Gavăt and G. D. Mateescu, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins. Part IV. Di- and Tri-acetylation of Allyl-benzene, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3564.

150. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, Reaction of Pyrylium Salts with Alkali Cyanides, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3566.

151. C. D. Nenitzescu et A. Glatz, Migration d'ions hydrure en des chaînes d'acides éthylèniques au cours de la réaction de Friedel et Crafts, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 218.

152. M. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, E. Marica and C. D. Nenitzescu, A Dimer of Cyclobutadiene, *Tetrahedron Letters*, **1961**, nr. **1**, 21.

153. E. Ciorănescu, G. Mihai et C. D. Nenitzescu, Réaction d'extension de cycle. II. Synthèses dans la série du méthoxy-4'-benzocycloheptène, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 732.

154. A. T. Balaban, A. Ghenea i C. D. Nenitzescu, Poluchenie pirilievykh solei bisatsilirovaniem olefinov. Soobschenie V. Bisatsetilirovanie di- i triizobutilena, *Izvestia Akad. Nauk SSSR*, **1961**, 1102.

155. A. T. Balaban, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins. Part. VI. Acetylation of Benzyl Ketones, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 295 (1961) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **9**, 211 (1961) (Rom.).

156. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Class of Pyrylium Salts, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.* **6**, 269 (1961) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.* **9**, 251 (1961) (Rom.).

157. I. Necşoiu şi C. D. Neniţescu, Transpoziţia fenilindanilor sub acţiunea clorurii de aluminiu, *Studii Cercetări Chim.*, **9**, 241 (1961) (Rom.); *Rev. Chim.*, *Acad. R.P.R.*, **6**, 259 (1961) (Rus.).

158. I. Necşoiu and C. D. Nenitzescu, Chromic Acid Oxidations. Mechanism of Oxidation of 1.2-Diphenylethane and 1.2-Diphenylpropane, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 245 (1961) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **9**, 225 (1961) (Rom.).

159. M. Avram, G. D. Mateescu, D. Dinu and C. D. Nenitzescu, Infrared Spectrum of Dibenzotricycloöctadiene, *Studii Cercetări Chim.*, **9**, 427 (1961) (Rom.); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 13 (1963) (Eng.).

160. M. Avram, G. D. Mateescu, D. Dinu, I. G. Dinulescu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. VIII. Adducts of Benzocyclobutadiene with Cyclic Dienes, *Studii Cercetări Chim.*, **9**, 435 (1961) (Rom.); *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, 8, 77 (1963) (Eng.).

161. C. D. Nenitzescu, Über die Cyclobutadien-Frage, *Angew Chem.*, **73**, 300 (1961).

162. I. Necşoiu, L. Bîrlădeanu and C. D. Nenitzescu, Methyl and Neopentyl Carbonium Ions, *Chem. & Ind.*, **1961**, 1753.

1962 163. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, G. D. Mateescu et C. D. Nenitzescu, Structure et réactions des pyranol-hydrazides, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 298.

164. C. D. Nenitzescu, M. Avram, I. G. Dinulescu und G. D. Mateescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. IX. Eine über 1.4-Diphenyl-2.3-naphthocyclobutadien verlaufende Synthese von 1.4.5.8-Tetraphenyl-2.3; 6.7-dibenzobiphenylen, *Liebigs Ann. Chem.*, **653**, 79 (1962).

165. E. Ciorănescu, A. Bucur, A. Mihai, G. D. Mateescu et C. D. Nenitzescu, Réaction d'extension de cycle. III. Synthèse dans la série du benzocyclooctène, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 471.

166. A. T. Balaban, D. Fărcaşiu and C. D. Nenitzescu, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins. Part VII. Diacylation of Propene to 2,6-Disubstituted Pyrylium Salts, *Tetrahedron*, **18**, 1075 (1962).

167. A. T. Balaban, M. Gavăt and C. D. Nenitzescu, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins. Part VIII. Intramolecular Diacylation, *Tetrahedron*, **18**, 1079 (1962).

168. C. D. Nenitzescu, Kinetic *versus* Thermodynamic Control in Friedel-Crafts Alkylations of the Aromatic Nucleus, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 349 (1962).

169. E. Ciorănescu, A. Bucur, G. Mihai, G. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Über Diphenyl-dihydropentalene, *Chem. Ber.*, **95**, 2325 (1962).

170. M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu and C. D. Nenitzescu, Diels-Alder Adducts of Benzocyclobutadiene with *ortho*-Quinonoid Hydrocarbons, *Chem. & Ind.*, **1962**, 555.

171. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, A. R. Katritzky and C. D. Nenitzescu, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins. Part IX. Formation of Vinylogous Pyrones by Triacylation of Isobutene, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3889.

172. M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica und C. D. Nenitzescu, Dihydropyridazine aus Olefinen und 3.6-Dicarbomethoxy-1.2.4.5-tetrazin, *Chem. Ber.*, **95**, 2248 (1962).

173. E. Ciorănescu, L. Bîrlădeanu, A. T. Balaban und C. D. Nenitzescu, Influence of Water in the $AlCl_3$-Catalysed Reaction of Unsaturated Azlactones with Aromatics, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 349.

174. A. T. Balaban, G. Mihai and C. D. Nenitzescu, Reduction of Pyrylium Salts with Sodium Borohydride, *Tetrahedron*, **18**, 257 (1962).

175. M. Avram, R. Sternberg, I. G. Dinulescu și C. D. Nenițescu, Despre condensarea 1,3-diiod-2-fenilpropanului cu malonat de etil, *Studii Cercetări Chim.*, **10**, 73 (1962).

176. G. D. Mateescu, M. Avram și C. D. Nenițescu, Spectre infraroșii ale unor aducți ai ciclooctatetraenei cu diferite filodiene, *Studii Cercetări Chim.*, **10**, 65 (1962).

177. N. I. Suikin, I. F. Belskii, A. T. Balaban i. C. D. Nenitzescu, Cataliticheskoe prevrashchenie gomologov 2-atsetilfurana v trialkiltetragidropirany, *Izvestia Akad. Nauk SSSR*, **1962**, 491.

1963 178. C. D. Nenitzescu, A. Glatz, M. Gavăt i I. Pogany, Sintezy α-zameshchennyh β-ketoefirov, *Izvestia Akad. Nauk SSSR*, 1963, 332.

179. M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. X. Some Reactions of Dibenzotricycloöctadiene and of Dibenzocycloöctatetraene, *Tetrahedron*, **19**, 309 (1963).

180. V. Ioan, D. Săndulescu, S. Țițeica and C. D. Nenitzescu, Mechanism of Aromatic Alkylation. V. Kinetics of the Reaction between Benzenic Hydrocarbons with Substituted Benzyl Benzenesulfonates, *Tetrahedron*, **19**, 323 (1963).

181. V. Ioan, D. Săndulescu, S. Țițeica and C. D. Nenitzescu, Mechanism of Aromatic Alkylation. VI. Influence of the Association of Reactants on the Reaction Kinetics, *Tetrahedron*, **19**, 335 (1963).

182. M. Avram, H. P. Fritz, H. J. Keller, G. D. Mateescu, J. F. W. McOmie, N. S. Sheppard and C. D. Nenitzescu, Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectra and Structure of the $(C_4H_4Ag)^+$ Ion and of the Dimer C_8H_8, *Tetrahedron*, **19**, 187 (1963).

183. C. D. Nenitzescu, M. Avram, E. Marica, I. G. Dinulescu und G. D. Mateescu, Zum dimeren Cyclobutadien, *Angew. Chem.*, **75**, 88 (1963).

184. R. Răileanu și C. D. Nenițescu, Sinteze ale unor derivați de 5,6,7-tri-metoxi-indol, *Studii Cercetări Chim.*, **11**, 19 (1963).

185. C. D. Nenițescu, M. Avram, I. Pogany, G. D. Mateescu și M. Fărcașiu, Sinteza și descompunerea termică a triciclo $[4.2.2.0^{2,5}]$ deca-3,7,9-trienei, *Studii Cercetări Chim.*, **11**, 7 (1963).

186. I. Necșoiu, A. T. Balaban, I. Pascaru, E. Șliam, M. Elian and C. D. Nenitzescu, The Mechanism of the Étard Reaction, *Tetrahedron*, **19**, 1133 (1963).

187. C. D. Nenițescu, C. Huch, E. Danciu, E. Alexandrescu, N. Goldenberg și T. Boiangiu, Polietilenă AS. Polietilenă obținută cu un catalizator de amil-sodiu și tetraclorură de titan, *Revista de Chimie* (*București*), **14**, 623 (1963).

188. M. Avram, H. P. Fritz, H. J. Keller, C. G. Kreiter, G. D. Mateescu, J. F. W. McOmie, N. S. Sheppard and C. D. Nenitzescu, The Dimeric Structure of $[C_4H_4AgClO_4]_n$: a Reinvestigation of the Nuclear Magnetic Resonance Spectrum, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1611.

189. I. G. Dinulescu, M. Avram și C. D. Nenițescu, Hidrocarburi cu structură *orto*-chinoidă, *Studii Cercetări Chim.*, **11**, 419 (1963).

1964 190. M. Avram, E. Marica, I. G. Dinulescu, M. Fărcașiu, M. Elian, G. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. XI. Über die Stereoisomeren Cyclooctatetraen-dichloride und das *cis*-3.4-Dichlorcyclobuten, *Chem. Ber.*, **97**, 372 (1964).

191. M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. D. Mateescu, E. Șliam und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. XII. Zwei stereoisomere Dimere des Cyclobutadiens, *Chem. Ber.*. **97**, 382 (1964).

192. C. D. Nenitzescu, On the Mechanism of the Friedel-Crafts Alkylation, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 5 (1964) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **12**, 5 (1964) (Rom.).

193. A. T. Balaban, M. Gavăt, M. Mocanu, P. T. Frangopol and C. D. Nenitzescu, Pyrylium Salts Obtained by Diacylation of Olefins. Part XIII. Pyrylium Salts with *para*-Substituted Phenyl Groups, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 79 (1964) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **12**, 71 (1964) (Rom.).

194. I. G. Dinulescu, M. Avram, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, A Rearrangement of the 3:4,7:8-Dibenzobiciclo [4.2.0]octa-3,7-diene System, *Chem. & Ind.*, **1964**, 2023.

195. I. G. Dinulescu, M. Avram, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XIV. A Rearrangement of the 3:4,7: 8-Dibenzobicyclo [4.2.0]octa-3,7-diene System, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 351 (1964) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **12**, 357 (1964) (Rom.).

196. I. G. Dinulescu, M. Avram, C. T. Jijovici, M. Fărcaşiu and C. D. Nenitzescu, Solvolytic Halogenation of Olefins in Ethers, *Chem. & Ind.*, **1964**, 840.

197. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, Dehydrogenation-Condensation of Aromatics (Scholl and Related Reactions), in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Ed. G. A. Olah, Interscience 1964, vol. II, pp. 979–1047.

198. C. D. Nenitzescu and A. T. Balaban, Aliphatic Acylation, in *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Ed. G. A. Olah, Interscience 1964, vol. III, pp. 1033–1152.

199. A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, 2.4.6-Trimethylpyrylium Perclorate, *Organic Syntheses*, **44**, 98 (1964).

200. E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Elian, M. Banciu, M. Voicu and C. D. Nenitzescu, Ion Pairs Intermediates in the Rearrangements of the Dibenzocycloheptatrienylmethyl and Dibenzocyclooctatrienyl Systems, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3835.

1965 201. E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Banciu and C. D. Nenitzescu, Carbonium Ion Reactions. I. Ring Expansions During Solvolysis of the 9.10-Bis(hydroxymethyl)-9.10-Dihydro-anthracene Ditosylate, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 141 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **13**, 127 (1965) (Rom.).

202. E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Elian and C. D. Nenitzescu, Carbonium Ion Reactions. II. Reversible Rearrangements of Some Derivatives of 1:2,5: 6-Dibenzocyclohepta-1.3.5-trienyl-7-methanol and 1: 2,5: 6-Dibenzocycloocta-1.3.5-triene-7-ol, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 149 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **13**, 135 (1965) (Rom.).

203. E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Elian, M. Banciu, M. Voicu and C. D. Nenitzescu, Carbonium Ion Reactions. III. Recombinations in Ion Pairs During Some Rearrangements in the Dibenzocycloheptatrienyl-methyl and Dibenzocyclooctatrienyl Systems, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 161 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **13**, 147 (1965) (Rom.).

204. E. Ciorănescu, A. Mihai, G. Mihai, M. Elian and C. D. Nenitzescu, Carbonium Ion Reactions. IV. Reversible Rearrangements in the Dibenzobicyclo [2.2.2] octadiene and Dibenzobicyclo [3.2.1] octadiene Systems, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 175 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **13**, 161 (1965) (Rom.).

205. V. Ioan, M. Popovici, E. Moşanu, M. Elian and C. D. Nenitzescu, Syntheses of Tricyclic Ketones Containing a Cyclopropane Ring, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 185 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **13**, 171 (1965) (Rom.).

206. D. Răileanu and C. D. Nenitzescu, Synthesis of 5-Hydroxyindoles .I. Derivatives of 2-Phenyl-5-hydroxyindole, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 339 (1965) (Eng.); *Studii Cercetări Chim.*, **13**, 335 (1965) (Rom.).

207. V. Ioan, M. Popovici and C. D. Nenitzescu, 2:3,7:8-Dibenzotricyclo $[3.3.1.0^{4,6}]$ nona-2.7-dien-9-one, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3383.

208. F. Badea, S. Roşca, I. G. Dinulescu, M. Avram und C. D. Nenitzescu, Eliminierungsreaktionen aus 1.2-Dihalogenverbindungen. I. Eliminierungen von Brom und Bromwasserstoff aus 1.2-Dibromcycloalkanen, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1201 (1965).

1966 209. C. D. Nenitzescu, I. G. Dinulescu, M. Avram, C. T. Jijovici und M. Fărcaşiu, Solvolytische Halogenierung von Olefinen in ätherischer Lösung, *Volumul omagial R. Ripan*, Ed. Acad. R.S.R., 1966, p. 391.

210. M. Avram, I. G. Dinulescu und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. XV. Diels-Alder Synthesen des *cis*-3.4-Dichlorcyclobutens mit 9.10-Dimethyl- und 9.10-Dibromanthracen, *Liebigs Ann. Chem.*, **691**, 9 (1966).

211. A. Glatz, A. C. Răzuş et C. D. Nenitzescu, Cétones cycliques obtenues par conden-

sation d'acides éthyléniques avec le benzène, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 555(1966).

212. I. Necşoiu, V. Pşemeţchi, A. Ghenciulescu, C. N. Renţea and C. D. Nenitzescu, Étard Reaction. II. Structure of the Chromyl Chloride Complexes of Phenylmethanes, *Tetrahedron*, **22**, 3037 (1966).

213. C. N. Renţea, I. Necşoiu, M. Renţea, A. Ghenciulescu and C. D. Nenitzescu, Étard Reaction. III. Oxidation of *n*-Propylbenzene and Methylcyclohexane with Chromyl Chloride, *Tetrahedron*, **22**, 3501 (1966).

1967 214. D. Răileanu, O. Constantinescu-Simon, E. Moşanu and C. D. Nenitzescu, Improved Preparative Method for N.O-Diacetylindoxyl and N-Acetylindoxyl, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 105 (1967).

215. F. Badea, T. Constantinescu, A. Juvara und C. D. Nenitzescu, Eliminierungsreaktionen aus 1.2-Dihalogen-verbindungen. II. Durch Bromidionen katalysierte Eliminierung von Brom aus Dibrombernsteinsäuredimethylester, *Liebigs Ann. Chem.*, **706**, 20 (1967).

216. M. Popovici, V. Ioan, M. Elian and C. D. Nenitzescu, Synthesis and Reactions of 6-Phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-one, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 583 (1967).

217. D. Răileanu, V. Daniel, E. Moşanu and C. D. Nenitzescu, Oxidative Dimerization of Indoxyl Enamines to 2,2′-Biindolyl Derivatives, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1367 (1967).

218. C. N. Renţea, M. Renţea, I. Necşoiu and C. D. Nenitzescu, The Étard Reaction. IV. Oxidation of Ethylbenzene with Chromyl Chloride, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1495 (1967).

219. I. Necşoiu, A. Ghenciulescu, M. Renţea, C. N. Renţea and C. D. Nenitzescu, The Étard Reaction. V. Friedel-Crafts Type Byproducts of the Toluene and Ethylbenzene Reaction with Chromyl Chloride, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1503 (1967).

1968 220. C. D. Nenitzescu, Sur la réaction d'Étard et le mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures à l'acide chromique, *Bull. Soc. chim. France*, **1968**, 1349.

221. C. N. Renţea, M. Renţea, I. Necşoiu and C. D. Nenitzescu, Étard Reaction. VI. Oxidation of *cis*- and *trans*-Decaline with Chromyl Chloride, *Tetrahedron*, **24**, 4667 (1968).

222. M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XVI. Diels-Alder Syntheses of *cis*-3.4-Dichlorocyclobutene with Cyclic Dienes, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 505 (1968).

223. M. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, A. Juvara and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XVII. Addition of Halogenes to *cis*-3.4-Dichlorocyclobutene, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1075 (1968).

224. M. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, I. Pogany and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XVIII. Elimination of Hydrogen Halides from Stereoisomeric 1.2.3.4-Tetrahalocyclobutanes, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1085 (1968).

225. M. Avram, G. D. Mateescu, M. Renţea, I. G. Dinulescu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XIX. Halogen Eliminations from 1.2.3.4-Tetrahalocyclobutanes, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1097 (1968).

226. I. I. Schiketanz, I. Necşoiu, M. Renţea and C. D. Nenitzescu, Étard Reaction. VII. Chromyl Chloride Oxidation of Phenylcyclohexane, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1385 (1968).

227. C. D. Nenitzescu, Historical Outlook, in *Carbonium Ions*, Eds. G. A. Olah and P. von E. Schleyer, Interscience, 1968, vol. I, pp. 1–75.

228. G. D. Mateescu, C. D. Nenitzescu and G. A. Olah, A new Dibenzohomotropylium Cation, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6235 (1968).

1969 229. M. Avram, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XX. Stereoisomeric 1.2.3.4-Tetrabromocyclobutanes by the Hunsdiecker Reaction. *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 101 (1969).

230. E. Ciorănescu, A. Bucur, F. Badea, M. Renţea and C. D. Nenitzescu, Solvolytic π-Route to Dibenzobicyclo [2.2.2] octadiene and Dibenzobicyclo[3.2.1] octadiene Derivatives, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 1867.

231. E. Ciorănescu, M. Banciu, R. Jelescu, M. Rențea, M. Elian and C. D. Nenitzescu, Acetolysis of 1:2,5:6-Dibenzocyclohepta-1.3.5-trienyl-7-ethyltosylate, *Tetrahedron, Letters*, **1969**, 1871.

232. E. Ciorănescu, M. Banciu, R. Jelescu, N. Rențea, M. Elian and C. D. Nenitzescu, Carbonium Ion Reactions. V. Acetolysis of 1:2,5:6-Dibenzocyclohepta-1,3,5-trienyl-7-ethyl-β-tosylate, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 911 (1969).

233. M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu, E. Avram und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. XXI. Di-*tert*-butyl-diphenyl-cyclobutadien Komplexe mit Palladiumchlorid, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1181 (1969).

234. M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. XXII. Ein Hexacarbomethoxy-Dewar-Benzol Komplex aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Bis-benzonitril-palladiumchlorid, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1191 (1969).

235. M. Avram, E. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. XXIII. Cyclisierende Trimerisierung von *tert*-Butylacetylen zu einem Dewar-Benzol-Palladiumchlorid Komplex, *Chem. Ber.*, **102**, 3996 (1969).

236. M. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu und C. D. Nenitzescu, Untersuchungen in der Cyclobutanreihe. XXIV. Eine Umlagerung des Tricyclo [4.2.0.$0^{2,5}$]octan Systemes in das Tricyclo [4.2.0.$0^{2,4}$] octan System, *Chem. Ber.*, **102**, 4008 (1969).

237. M. Avram, I. Pogany, F. Badea, I. G. Dinulescu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XXV. The Addition of Bromine to 3.4-Benzotricyclo [4.2.1.$0^{2,5}$] nona-3.7-diene, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 3851.

238. A. Ghenciulescu, I. Necșoiu, M. Rențea and C. D. Nenitzescu, The Étard Reaction. VIII. Oxidation of Diphenylethanes and Diphenylethylenes with Chromyl Chloride, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1543 (1969).

239. A. Ghenciulescu, I. Necșoiu and C. D. Nenitzescu, The Étard Reaction. IX. Oxidative Cleavage of Ethers produced by Chromyl Chloride, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1553 (1969).

240. V. Pșemețchi, I. Necșoiu, M. Rențea and C. D. Nenitzescu. The Étard Reaction. X. Oxidation of Methylcyclopentane, Methylcyclopentene and of Methylenecycloalkanes C_5, C_6 and C_7 with Chromyl Chloride, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1567 (1969).

241. M. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinulescu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XXVI. Attempted Synthesis of 1-*tert.*-Butylbenzocyclobutadiene and 1.2-Di-*tert.*-butyl-benzocyclobutadiene, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 5215.

1970 242. S. Roșca and C. D. Nenitzescu, The Resolution of Enantiomeric Amino-derivatives of Arene-tricarbonylchromium (0), *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 259 (1970).

243. M. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinulescu, O. Constantinescu-Simon, G. D. Mateescu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XXVII, Attempted Synthesis of 4.6-Dimethyl-1-*tert.*-butylbenzocyclobutadiene and 4.6-Dimethyl-1-chloro-benzocyclobutadiene, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1097 (1970).

244. C. D. Nenitzescu, Intermolecular Hydride Transfer Reactions Involving Carbonium Ions, in *Carbonium Ions*, Eds. G. A. Olah and P. von E. Schleyer, Interscience 1970, vol. II, pp. 463—520.

245. M. Avram, I. Pogany, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu and C. D. Nenitzescu, Investigations in the Cyclobutane Series. XXVIII. The Reaction of *endo-* and *exo*-3.4-Benzotricyclo[4.2.1.$0^{2,5}$]nona-3.7-diene with Electrophylic Reagents, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1207 (1970).

246. E. Ciorănescu, M. Banciu, M. Elian, A. Bucur und C. D. Nenitzescu, Carbonium-Ionen Reaktionen. VI. Solvolytische Umlagerungen der Ditosylate von 9.10-Bis-hydroxymethyl-9.10-dihydro-phenanthren, *Liebigs Ann. Chem.*, **739**, 121 (1970).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1023–1032 (1971)

THE INFLUENCE OF HYDROGEN ION CONCENTRATION ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF THE BIS-OXALATODIAQUO-COBALT (III) COMPLEX IN SOLUTION

I. G. MURGULESCU and GABRIELA MINCU
Chair of Kinetic Theory of Matter and Chemical Kinetics
University of Bucharest, Bd. Republicii 13

Received February 22, 1971

The thermal decomposition of the bis-oxalatodiaquo Co (III) complex was studied in increasing acid excess. The existence of a protonated form in equilibrium with the diaquocomplex, which simultaneously decomposes according to monomolecular mechanism, was emphasized. The equation of the dependence of the rate constant on the acid excess concentration was found. The equilibrium constant for the equilibrium between the protonated and unprotonated form was calculated for four temperatures from 15° at 30°.

The thermal decomposition of the bis-oxalatodiaquo complex of transitional metals, was tackled by numerous kinetic studies. As in the case of the corresponding trisoxalato complexes, the thermal stability of bis-oxalatodiaquo complexes, differs in accordance with the type of the central cation. Thus the corresponding Cr(III) and Rh(III) diaquocomplexes are particularly stable, as compared to the Mn(III) complexes. The Co(III) bis-oxalatodiaquo-complex is very unstable so that it cannot be isolated from the solution.

The Cr(III) complex, being very stable, made possible the study of the isomerisation and anionation reactions. The decomposition reaction being very slow, it practically does not disturb the isomerisation reaction[1-4] or the anionation reaction.[5] The Mn(III) complex decomposes faster and the study of the isomerisation reaction [6,7] is difficult. Studying the thermal decomposition of the Mn(III) bis-oxalato-complex in a hydrochloric acid aqueous solution, Taube, [8] proved the existence of $Mn(C_2O_4)^+$ and $Mn(C_2O_4)_3^{-3}$ along with that of $Mn(C_2O_4)_2^-$, which are in equilibrium. These simultaneously decomposed by a monomolecular mechanism,

---

[1] R. E. Hamm and C. M. Schill Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1240 (1951).
[2] R. E. Hamm, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 609 (1953).
[3] E. L. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 563 (1952).
[4] H. L. Schläfer, H. Gausman and W. Tauch, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **34**, 113 (1962).
[5] H. Klemm and G. M. Harris, *Inorg. Chem.*, **6**, 706 (1967).
[6] I. G. Murgulescu and T. Oncescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1 (1965).
[7] C. H. Cartledge and W. P. Eriks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 2061 (1936).
[8] H. Taube, *J. Amer. Soc.*, **70**, 1216 (1948).

so that the overall constant is of the first order. Düke[9] assumes that in the decomposition of the Mn(III) bis-oxalatodiaquo-complex, an intermediate with a C—C bond appears, which reduces to Mn^{+2} by electron transfer.

In a study mentioned above, on the thermal stability of the Mn(III) bis-oxalatodiaquo-complex, in water acidified with HNO_3, at $pH = 4$, it was shown that under these conditions, its equilibrium with the hydroxoaquo-form shifts towards diaquo-complex formation.

A comparative study on the behaviour of these complexes recently published,[10] contributed to a great extent to the elucidation of this mechanism.

The Co(III) bis-oxalatodiaquo-complex was obtained by treating the hydroxoaquo-complex (Durrant's salt) with hydrochloric acid in solution.[11] Its thermal decomposition in an acid solution of potassium oxalate[12] followed a first order kinetics. The stoichiometry of the global process and the kinetic data enabled to establish the elementary stages of the reaction.

Another study regarding the same complex[13] in acid solution of different pH at a high and constant ionic strength, shows a simple decomposition mechanism and kinetic equation. But this study does not give a mathematical dependence of the rate constant upon acid concentrations.

In this paper, we attempt to study the influence of the hydrogen ion concentration on the decomposition of the Co(III) bis-oxalatodiaquo-complex. We therefore investigated the kinetics of the decomposition of this complex in hydrochloric solutions for some concentration ratios ranging from 1/1 to 1/8. In acid solution the formation equilibrium of the diaquo-complex from the hydroxoaquo-complex is shifted to the right.

$$[Co(C_2O_4)_2H_2O\,OH^-]^{-2} + H^+ \rightleftarrows [Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$$

The reactions occur in an aqueous solution. The acid medium tends to keep in solution the Co(II) oxalate resulted from the reaction, thus enabling the reaction to be followed spectrophotometrically, by measuring the extinction decrease in time.

EXPERIMENTAL

Durrant's salt was prepared using Durrant's method,[14] with the respective subsequent modifications,[15] by the oxidation with hydrogen peroxide of the Co(II) oxalate in a saturated potassium oxalate solution. Bi-distilled water was used to prepare Durrant's salt solution, as well as solutions of Merck hydrochloric acid.

The extinction at different temperatures and hydrochloric acid concentrations, was followed using a Zeiss spectrophotometer, Pulfrich type, with thermostated cells, 2 cm wide. The filter of 574 mμ was used.

---

[9] F. R. Duke, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2885 (1947).

[10] T, Oncescu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R.*, **9**, 763 (1969).

[11] G. Spacu, I. G. Murgulescu and M. Vancea, *Z. anorg. Chem.*, **220**, 1 (1934).

[12] I. G. Murgulescu and T. Oncescu, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **214**, 238 (1960).

[13] Lee Hin-Fat and H. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, **1970**, A., 2836.

[14] R. G. Durrant, *J. Chem Soc.*, **1905**, 176,

[15] T. Oncescu, *Bucharest University, Thesis*, 1966, p. 45.

RESULTS

The rate constants for temperatures from 15° to 30°, for different ratios of Durrant's salt and hydrochloric acid concentrations were determined. The reaction appears to be of the first order and the overall rate constants were calculated from the well-known equation :

$$k_{\exp} = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \qquad (1)$$

where ε_1 and ε_2 are the extinctions at time intervals t_1 and t_2. In acid excess, equation (1) holds well up to 80 per cent conversion, as one can see from table 1.

In the absence of any acid excess the rate constant begins to decrease after 60 per cent conversion. One of the causes is the appearance of a great amount of Co(II) oxalate precipitate which can be no longer maintained in solution by the existing acid medium and therefore extinctions appear greater than the real ones. At low temperatures (15° or 20°) the precipitation begins even sooner, starting from about 40 per cent conversion.

Determinations were carried out for acid excess concentrations ranging from zero to 0.4975 m/l, for the same complex concentration of 0.0025 m/l at a temperature of 25°. The data are listed in table 2.

Table 1

Rate constant for the decomposition reaction of $[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ in acid excess at 25°.
a=0.0025 m/l* $c^0_{H^+}$=0.0052 m/l**

t_{sec}	ε	$k.10^4 s^{-1}$
60	0.543	—
300	0.499	3.48
660	0.440	3.46
960	0.394	3.56
1 260	0.343	3.82
1 560	0.324	3.44
2 160	0.270	3.24
3 060	0.185	3.58
4 260	0.130	3.40
6 060	0.084	3.12
		3.46

*a =initial concentration of $[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$.
** $c^0_{H^+}$ = acid excess concentration exceeding the amount necessary to the formation of the diaquo-salt.

Table 2

Rate constant for the decomposition reaction of $[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ for various values of the acid excess at 25°
a = 0.0025 m/l*

$c^0_{H^+}$ **	$k.10^4 s^{-1}$
0.0000	4.99
0.0025	6.39
0.0042	7.16
0.0052	7.88
0.0059	8.33
0.0075	8.98
0.0100	9.29
0.0117	9.28
0.0142	9.21
0.0175	9.24
0.4975	9.43

* a = see table 1
** $c^0_{H^+}$ = see table 1.

The values of the rate constants given in table 2 are average values of 2—4 sets of rate constant values obtained as in table 1. By plotting the rate constants against the acid excess concentrations, the curve in figure 1 was obtained.

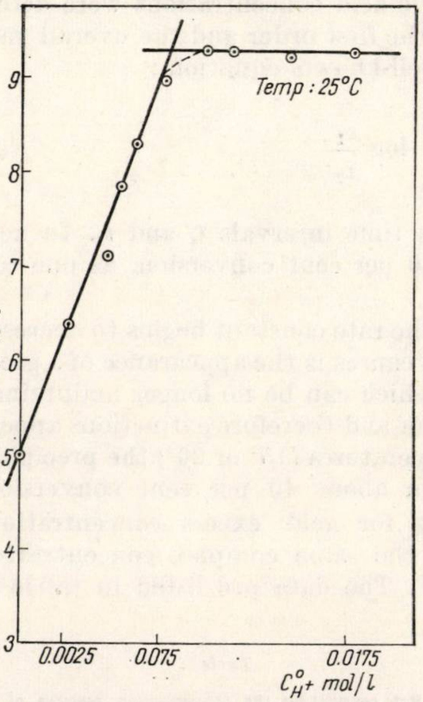


Fig. 1. — Plotting of the rate constants of the decomposition reaction of $[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ against the acid excess at 25°.

Similar curves were obtained for temperatures of 15°, 20.2° and 30° and a linear increase of the rate constants with the increase of the acid excess is observed, up to an acid excess of about 0.0075 m/l. Beyond this concentration the constants are independent of the acid excess concetration, and the curves become horizontal straight lines. In table 3 the rate constants for all four temperatures are given. The table contains 5—6 values for the upward straight line part of curve, and one value for the plateau.

The standard deviations and the precision of the rate constants were calculated using Benson relation [16] and a precision of about 2 per cent was obtained.

DISCUSSION

Bis-oxalatodiaquo-cobalt (III) complex obtained directly from Durrant's salt in aqueous solution, is aquated in a first step. Then the aquated Co(III) complex participates is a protonation equilibrium. The two forms of complex (protonated and unprotonated) decompose parallelly, according to a first order kinetic.

$$[Co(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- \xrightarrow{k_1} \text{Products}$$

$$[Co(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- + H^+ \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} [Co(C_2O_4)(HC_2O_4)(H_2O)_3]$$

$$[Co(C_2O_4)(HC_2O_4)(H_2O)_3] \xrightarrow{k_4} \text{Products}$$

The reactions characterized by the rate constants k_1 and k_4 are taken into account without being splitted into elementary reactions.

---

[16] S. W. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw-Hill Book Co., New York — Toronto — London, 1960, p. 82.

Table 3

Experimental and calculated rate constants (from eq. (15) and (16)) for the decomposition reaction of $[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ at various values of the acid excess concentration and of the temperature

$a = 0.0025$ m/l*

T^0	$\overset{0}{c}_{H^+}$** m/l	$k_{exp}\ 10^4 s^{-1}$	$k_{calc} 10^4 s^{-1}$
15	0.0000	1.04	1.04
	0.0025	1.16	1.17
	0.0042	1.26	1.26
	0.0052	—	—
	0.0059	1.36	1.35
	0.0075	1.44	1.44
	0.0175	1.51	1.51***
20.2	0.0000	2.38	2.38
	0.0025	2.92	2.93
	0.0042	3.26	3.30
	0.0052	3.45	3.51
	0.0059	3.65	3.67
	0.0075	4.01	4.02
	0.0175	4.19	4.19***
25	0.0000	4.99	4.99
	0.0025	6.39	6.37
	0.0042	7.16	7.31
	0.0052	7.88	7.86
	0.0059	8.33	8.25
	0.0075	8.98	9.13
	0.0175	9.24	9.24***
30	0.0000	11.6	11.6
	0.0025	15.8	15.4
	0.0042	17.8	18.2
	0.0052	19.4	19.8
	0.0059	20.9	20.9
	0.0075	22.0	23.4
	0.0175	23.0	23.0 ***

* a = see table 1.

** $\overset{0}{c}_{H^+}$ = see table 1.

*** Values calculated using eq. (15).

To simplify the discussions we denote $[Co(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^-$ by D_1 and $[Co(C_2O_4)(HC_2O_4)(H_2O)_3]$ by D_2.

In the absence of the acid excess the decomposition of complex D_1 takes place according to the differential kinetic equation :

$$-\frac{dC_{D_1}}{dt} = k_1 C_{D_1} \tag{2}$$

In great acid excess the equilibrium II is strongly shifted towards complex D_2. Thus practically having only complex D_2 the decomposition takes place according to the following differential kinetic equation :

$$-\frac{dC_{D_2}}{dt} = k_4 C_{D_2} \tag{3}$$

For moderate acid excess, the differential kinetic equations for the two complexes are

$$-\frac{dC_{D_1}}{dt} = (k_2 C_{H^+} + k_1)\, C_{D_1} - k_3 C_{D_2} \tag{4}$$

$$-\frac{dC_{D_2}}{dt} = (k_3 + k_4) C_{D_2} - k_2 C_{D_1}\, C_{H^+} \tag{5}$$

As both complexes coexist in solution, the extinction represents the sum of their concentrations at different moments. The differential equation under these conditions will be :

$$-\frac{d\,(C_{D_1} + C_{D_2})}{dt} = k_1 C_{D_1} + k_4 C_{D_2} \tag{6}$$

Because, experimentally, we measure the sum of the concentrations of the two complexes, the overall rate constant must appear as the coefficient of $C_{D_1} + C_{D_2}$ and only in this way it is possible to make it equal to the experimental rate constant established according to relation (1). For this purpose, we add $k_1 C_{D_2}$ to the equation and then subtract it

$$-\frac{d\,(C_{D_1} + C_{D_2})}{dt} = k_1\,(C_{D_1} + C_{D_2} - C_{D_2}) + k_4 C_{D_2} \tag{7}$$

or

$$-\frac{d\,(C_{D_1} + C_{D_2})}{dt} = k_1(C_{D_1} + C_{D_2}) + (k_4 - k_1)\, C_{D_2} \tag{8}$$

Implcitly it is possible to take $C^{D}{}_{2}$ out of the equilibrium constant corresponding to stage II. Thus, if in the expression of the equilibrium constant given below we have :

$$K = \frac{k_2}{k_3} = \frac{C_{D_2}}{C_{D_1} C_{H^+}} \tag{9}$$

we again add and subtract C_{D_2}. Thus we have :

$$K = \frac{C_{D_2}}{(C_{D_1} + C_{D_2} - C_{D_2})\, C_{H^+}} \tag{10}$$

hence

$$C_{D_2} = \frac{K C_{H^+} (C_{D_1} + C_{D_2})}{1 + K C_{H^+}} \tag{11}$$

Now, if we replace C_{D_2} in equation (8) by its expression given above and we factor out $C_{D_1} + C_{D_2}$ we obtain the following form for the differential kinetic equation :

$$-\frac{d(C_{D_1} + C_{D_2})}{dt} = \left[k_1 + (k_4 - k_1)\frac{KC_{H^+}}{1 + KC_{H^+}}\right](C_{D_1} + C_{D_2}) \qquad (12)$$

In this case the overall rate constant is given by the quantity in brackets and we can equal it to the experimentally determined rate constant.

$$k_{\text{exp}} = k_1 + (k_4 - k_1)\frac{KC_{H^+}}{1 + KC_{H^+}} \qquad (13)$$

The right-hand member appears as a function of the acid concentration as observed experimentally. Equation (13) describes the curve in figure 1.

The curve given in fig. 1 represents the experimental values of k, as a function of the initial excess concentration of the acid. In equation (13), k is given in terms of the actual acid concentration, which theoretically is lower than the initial one, because a fraction of the acid excess is consumed for the formation of complex D_2. The momentary concentration is therefore $C_{H^+} = C^0_{H^+} - C_{D_2}$. With this expression for C_{H^+}, equation (10) appears to be of the second order in C_{D_2}. But C_{D_2} is small compared with $C^0_{H^+}$ so that it can be neglected. This fact is justified, because at great acid excess, the concentration diminution of the acid is negligible with respect to the initial acid excess concentration. At low acid excess, equilibrium II is slightly shifted to form D_2, when its concentration is again very low with respect to the initial acid concentration. In these conditions, equation (13) can be written as a function of the initial acid concentration $C^0_{H^+}$

$$k_{\text{exp}} = k_1 + (k_4 - k_1)\frac{KC^0_H}{1 + KC^0_{H^+}} \qquad (14)$$

and it exactly corresponds to the experimental values plotted in figure 1.

To check the validity of this equation we introduce the limit conditions of $C^0_{H^+}$. Thus, for a great acid excess, when $C^0_{H^+} > 1/K$ the unity in the denominator of the second term can be neglected with respect to $KC^0_{H^+}$ and the equation becomes

$$k_{\text{exp}} = k_4 \qquad (15)$$

Indeed, at a great acid excess equilibrium II is completely shifted towards complex D_2 and the experimental constant represents the rate constant for the decomposition of D_2 (k_4) being independent of the acid concentration $C^0_{H^+}$. This corresponds to the horizontal part of the curve.

In the case of a low acid excess, that is $C^0_{H^+} < 1/K$, the term $KC^0_{H^+}$ can be neglected with respect to the unity and we obtain the equation

$$k_{\text{exp}} = k_1 + (k_4 - k_1)KC^0_{H^+} \qquad (16)$$

which shows a linear dependence of the rate constant with the acid concentration $C^0_{H^+}$, as it has been experimentally observed.

For zero acid excess we have:

$$k_{\exp} = k_1 \tag{17}$$

when equilibrium II is completely shifted towards form D_1, and the experimental rate constant correspond to its decomposition.

The rate constants k_2 and k_3 cannot be determined separately, but their ratio k_2/k_3 which represents the equilibrium constant K can be determined. As it will be shown later this ratio has a rather great value which accounts for the strong tendency of D_2 complex formation.

Using relation (16), we calculated the rate constants at different acid excess concentrations. The coefficients of $C^0_{H^+}$, $(k_4 - k_1)\,K$, represent the slopes of the straight lines resulted by plotting k against $C^0_{H^+}$. Thus for 15°, 20, 2°, 25° and 30° for these slopes we obtained values : 5.31×10^{-3}, 2.18×10^{-2}, 5.52×10^{-2} and 1.57×10^{-1}. The intercepts at zero acid excess give the values of the constants k_1. The values calculated for the rate constants, k_{calc}, given in table 3, agree very well with the experimental values given in the third column of the table. We used equation (15); to calculate the rate constant, for the concentrations corresponding to the horizontal part of the curve.

In order that $C_{D_1} + C_{D_2}$ be proportional to the total extinction, it is necessary that the extinction coefficients of the two complexes D_1 and D_2 be equal to each other. We know that $C_{D_1} = \dfrac{\varepsilon_{D_1}}{k^{\varepsilon}_{D_1} l}$ and $C_{D_2} = \dfrac{\varepsilon_{D_2}}{k^{\varepsilon}_{D_2} l}$ where $k^{\varepsilon}_{D_1}$ and $k^{\varepsilon}_{D_2}$ are the extinction coefficients. $C_{D_1} + C_{D_2}$ is proportional to $\varepsilon_{D_1} + \varepsilon_{D_2}$ when $k^{\varepsilon}_{D_1} = k^{\varepsilon}_{D_2} = k^{\varepsilon}$. In this case, we have

$$C_{D_1} + C_{D_2} = \frac{1}{k^{\varepsilon} l}(\varepsilon_{D_1} + \varepsilon_{D_2}) \tag{18}$$

Experimentally it was found that the initial extinction for a complex concentration of 0.0025 m/l at different acid excess concentrations, (for the same temperature) does not systematically vary beyond the limits of experimental errors, although the ratio of the concentration of complexes D_1 and D_2 changes with the increase of acid concentration. This evinces that the extinction coefficients are practically equal to each other. To prove this statement, we recorded the absorption spectra of the reacting mixture for the initial moment, for zero and 0.0175 m/l acid excess, when we have only D_1, or only D_2 respectively. The spectra were recorded on a SP 800 automatic spectrophotometer at 15°, when the reaction is greatly slowed down and the recording of the spectra between 550 and 650 mμ (the domain containing the value of 574 mμ at which the reactions were followed) lasted for less than one minute. Under these conditions, the extinctions practically correspond to the initial moment in both cases. The difference between the extinction of the two complexes at 574 mμ were found to be less than 2 per cent.

Equation (16) was used for the calculation of the equilibrium constant of stage II. The $C^0_{H^+}$ coefficient in equation (16) is $(k_4 - k_1)\,K$. The values of k_1 (the intercept) and of k_4 (the values for the horizontal part of the curve) are known for all temperatures and the values of the slopes for the upward straight lines made possible the calculation of the constant

K values. In table 4 the values of K and $\log K$ at different temperatures are listed.

Table 4

Equilibrium constant K at different temperatures

T°	K	log K
15	113.6	2.053
20.2	120.5	2.081
25	129.9	2.114
30	137.9	2.140

We observed that the equilibrium constant increases with temperature. The temperature dependence on the equilibrium constant is given by the following equation:

$$\log K = \text{const} - \frac{\Delta H}{2.303\, RT} \tag{19}$$

The value of ΔH was calculated by the least square method, and it represents the difference of the activation energies, $E_2 - E_3$, for the two reactions characterized by the constants k_2 and k_3. The numerical value of ΔH was found to be equal to 2.4 kcal.

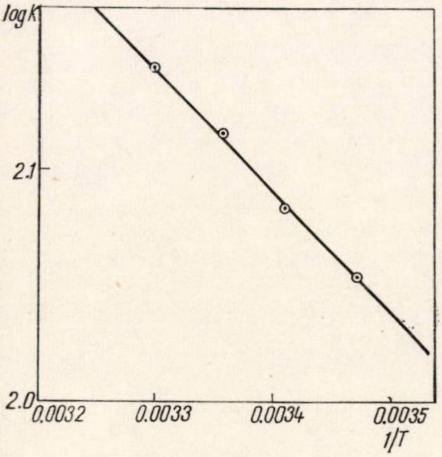


Fig. 2. — Variation of the equilibrium constant K with temperature.

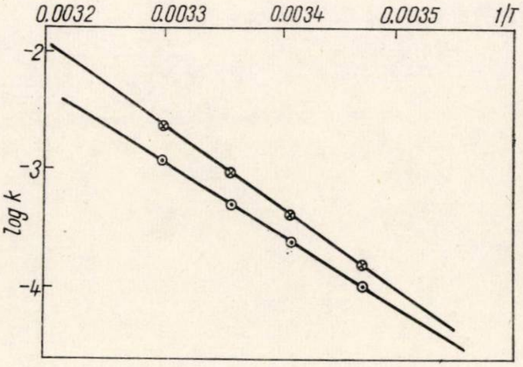


Fig. 3. — Plotting of the logarithm of the rate constants against the reverse of the absolute temperature.

The data in table 3 were used to calculate the kinetic parameters for the decomposition reactions characterized by constants k_1 and k_4. As we previously pointed out, these steps are isolated for zero or maximum acid excess respectively. In figure 3 the plotting $\log k$ against $1/T$ gives straight lines for both reactions.

The values of the activation energies given in table 5 are 27.7 and 31.1 kcal. These values are those actually expected for monomolecular reactions.

Table 5

Kinetic parameters corresponding to the decomposition reactions characterized by constants k_1 and k_4

Complex	E kcal/m	log A*	$\Delta S^{\neq **}_{ue}$
$[Co(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^-$	27.7	17.0	17.2
$[Co(C_2O_4)(HC_2O_4)(H_2O)_3]$	31.1	19.8	30.1

* A is given in s^{-1}.
** $\Delta S \neq$ is calculated at 25°.

The values were calculated by the least square method, the calculation errors being of about ± 0.5 kcal. The great values of the pre-exponential factors as well as the great and positive values of the activation entropies show a complicated mechanism for the decomposition reactions of both complexes.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1033–1038 (1971)

CONTRIBUTIONS TO THE PROPERTIES OF THE N,N-DIMETHYLFORMAMIDE – WATER MIXTURES

TATIANA ONCESCU and ECATERINA JURCONI

Department of Physical Chemistry, University of Bucharest
B-dul Republicii 13, Bucharest ,Romania

Received February 24, 1971

Some physical constants like density, viscosity and dielectric constant, of the binary system N,N-dimethylformamide-water have been determined at various temperatures. These data have permitted the calculation of the viscosity activation energy and of the excess function of the dielectric constants in a series of investigated mixtures. The results obtained have emphasized the formation of some molecular associations by H-bonding with preferential structure for a composition of about 62% DMF.

★

The determination of density, viscosity, dielectric constant etc. of organic-water mixtures is of great interest for establishing the physico-chemical properties of the considered mixtures.

In the present paper we investigate the dimethylformamide (DMF) – water mixtures because DMF is an adequate solvent for some coordination compounds whose decomposition kinetics we study. The correlation of the rate constant values with the above properties give some supplementary information concerning the reaction mechanism. But to establish the properties of these mixtures is of wider interest for many other research fields.[1] This paper provides new data regarding the physico-chemical properties of DMF–H_2O mixtures.

EXPERIMENTAL

We have determined the following quantities : density, viscosity and dielectric constant at 20.5°, 31.5°, 40° and 50° in a series of DMF–H_2O mixtures.

The density was measured using a 25 ml calibrated pycnometer. The results obtained are listed in table 1.

---

[1] R. J. Raridon and K. A. Kraus, U.S. Office Saline Water Res. Develop. Progr. Rep. No. 302, 52 (1968).

Table 1

Density of DMF – H_2O mixtures at various temperatures

T°C wt %DMF.	20.5	31.5	40.0	50.0
0	0.998	0.995	0.992	0.988
19	0.997	0.994	0.990	0.985
24	0.996	0.993	0.987	0.984
38	0.995	0.992	0.986	0.981
48	0.993	0.990	0.984	0.975
57	0.992	0.987	0.980	0.972
72	0.988	0.979	0.976	0.965
78	0.972	0.971	0.962	0.955
84	0.963	0.960	0.955	0.948
89	0.958	0.953	0.949	0.942
100	0.950	0.946	0.931	0.928

The concentrations are expressed by weight percent DMF. The absolute error in the density measurements was $\Delta d = \pm 0.002$.

The viscosity was determined using a thermostated Oswald viscometer. The absolute error in the calcaulation of the viscosity was $\Delta\eta = \pm 0.003$. In figure 1 is plotted the dependence of the viscosity upon the weight percent DMF, for the temperatures used.

The dielectric constants of the same mixtures were determined with a DK-meter 600 RL Dresden apparatus, by using calibrating curves. In table 2 are given the values obtained for the four temperatures used.

Table 2

Dielectric constants of DMF – H_2O mixtures at various temperatures

T°C wt %DMF·	20.5	31.5	40.0	50.0
0	80.3	76.0	73.3	69.9
19	79.6	75.4	72.9	69.0
24	77.2	73.2	70.8	67.1
38	69.6	66.2	64.1	61.2
48	64.3	61.5	59.6	57.2
57	59.8	57.3	55.6	53.3
72	53,9	51.9	50.1	48.1
78	52.1	50.1	48.2	46.3
84	50.2	48.2	46.5	45.6
89	43.2	46.5	44.8	42.9
100	37.3	36.1	35.2	33.8

DISCUSSION

By table 1 data, we have found for each investigated temperature, the behaviour indicated in figure 2, illustrated by the lowest temperature (20.5°) and by the highest one (50°). It has been found that the linear dependence of density on the mixture composition consists of two distinct regions. The crossing of the two lines occurs at about 62% DMF composition. This represents the point of greatest deviation from the straight line connecting the density of pure water with that of pure N, N-dimethylformamide. This behaviour is in agreement with that pointed out by Wolford[2] for $DMSO-H_2O$ mixtures and suggests the formation of associate molecules, in our case, at about 62 % DMF. It has been noticed that at higher temperature the deviation from the straight line is smaller than that at the lower one bacause the H-bondings dissociate stronger in the first case.

The same conclusion can be reached by analysing the curves plotted in figure 1 in which one observes that the viscosity presents a maximum around 62 % DMF composition, for all working temperatures.

Data regarding the viscosity of $DMF-H_2O$ mixtures are generally lacking in the speciality literature. The only ones we could refer to, are those of Knaus and Raridon.[1] They have determined the viscosity only at the standard temperature (25°) and have emphasized the presence of the maximum value, too. Such a behaviour is typical of the liquid mixtures which form molecular associations by H-bonding, proved also in the case of other solvent mixtures, by different methods.[2-6]

Figure 1 shows the decrease in the viscosity maximum value with the rise of temperature. This behaviour is due to breaking of the hydrogen bonds of associated mole-

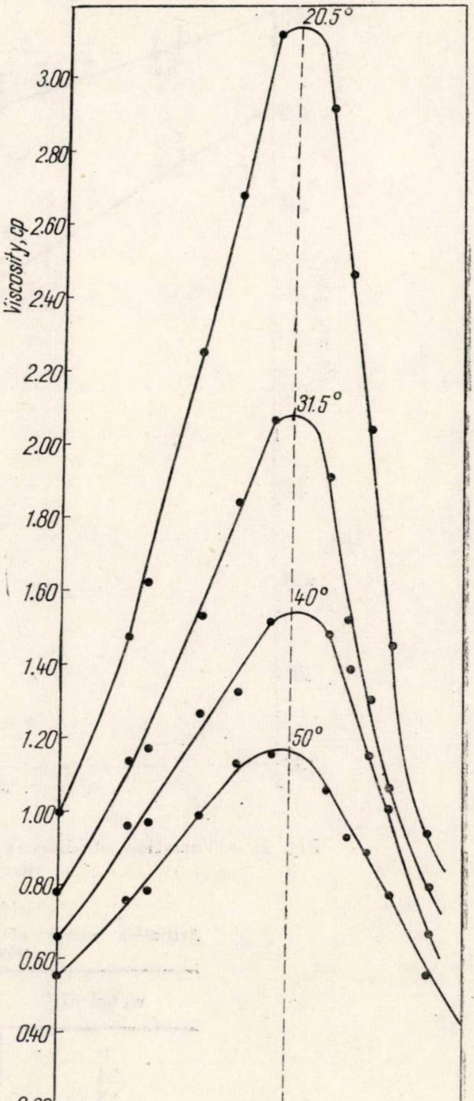


Fig. 1. — Variation of viscosity withcomposition in $DMF-H_2O$ mixtures.

---

[2] R. K. Wolford, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3392 (1964).
[3] W. Drinkard and D. Kivelson, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1494 (1958).
[4] R. K. Wolford and R. G. Bates, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1496 (1962).
[5] R. K. Wolford, *J. Phys. Chem.*, **67**, 632 (1963).
[6] M. J. Bandamer and D. Waddington, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2569 (1970).

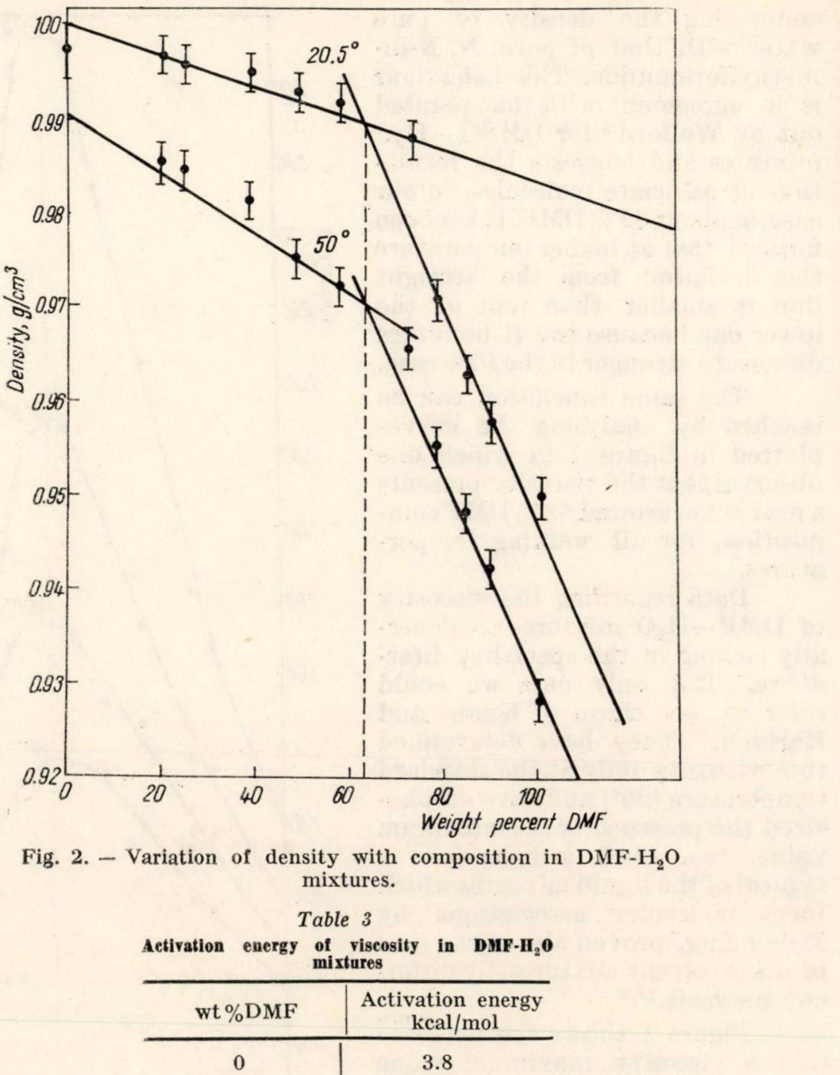


Fig. 2. — Variation of density with composition in DMF-H_2O mixtures.

Table 3

Activation energy of viscosity in DMF-H_2O mixtures

wt %DMF	Activation energy kcal/mol
0	3.8
24	4.1
38	4.8
48	5.9
57	6.7
72	6.6
78	6.1
84	5.3
89	3.7
100	3.2

cules, favoured by the increase of temperature. With these data we have calculated the activation energy of the viscosity for each investigated mixture. In table 3 are listed these values, calculated by the least square method. The error in the activation energy determinations lies within the range 4—6%.

In this case we have also observed the presence of a maximum of the activation energy of about 62 % DMF, which indicates the formation of a well individualized molecular aggregate.

The determination of dielectric constants, which are presented in table 2, leads to the same conclusions. Thus, by calculating the ideal values of the dielectric constants corresponding to the same mixtures, by the well known relation :

$$D_i = y_1D_1 + y_2D_2$$

where D_1 and D_2 are the dielectric constants of the pure solvents and y_1, y_2 the volume fractions of the two components, we found the values, listed in table 4 :

Table 4

Ideal values of dielectric constants in DMF-H$_2$O mixtures

wt %DMF \ T,°C	20.5	31.5	40.0	50.0
19	71.70	68.02	65.66	62.71
24	69.55	66.03	63.76	60.90
38	63.10	60.04	58.05	55.48
48	58.80	56.05	54.24	51.87
57	54.50	52.06	50.43	48.26
72	48.05	46.08	44.72	42.83
78	45.90	44.00	42.81	41.03
84	43.75	42.08	40.91	39.22
89	41.60	40.09	39.00	37.41

With the help of the data given in tables 2 and 4, we have calculated the excess functions of dielectric constants which are positive. Their dependence on the mixture composition, expressed by DMF volume percentage is plotted in figure 3.

It should be noticed that the excess function of the dielectric constants presents a minimum in the same concentration range for which the viscosity has a maximum. This behaviour is in good agreement with the results obtained by Douheret and Morrenas [7] and also by Reynaud. [8] They have determined the dielectric constants of several water-organic mixtures, among which DMF$-$H$_2$O too, but only at the standard temperature. From our experiments at four temperatures it results that the minimum of the curve becomes flatter with the rise in temperature which favours the dissociation of H-bondings of the molecular aggregate. The minimum values of the excess functions of the dielectric constants represent an additional proof for the formation of preferential structure at a certain composition ($\sim$ 60 % DMF) characterized by a strong contrac-

---

[7] G. Douheret and M. Morrenas, *Compt. rend.*, **264**, 729 (1967).

[8] R. Reynaud, *Compt. rend.*, **266**, 489 (1968).

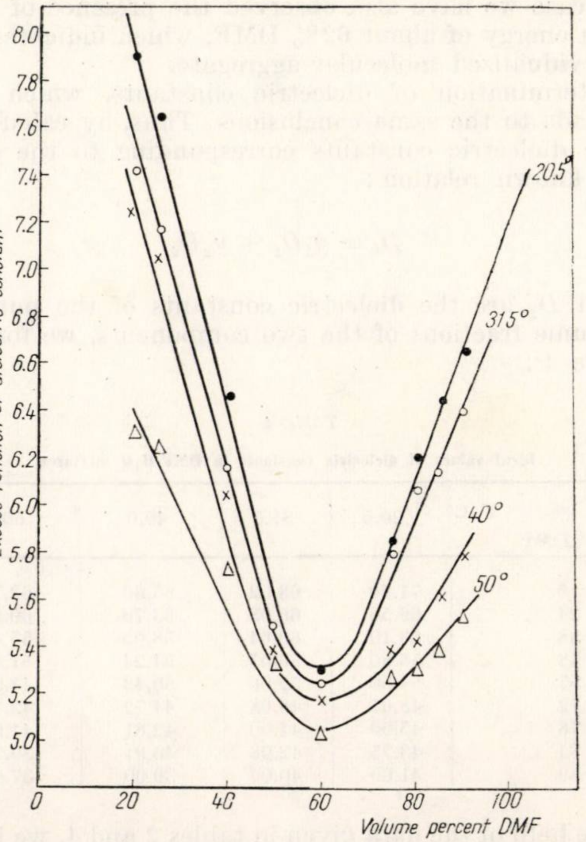


Fig. 3. – Variation of the excess functions of dielectric constants with composition in DMF-H_2O mixtures.

tion. This composition corresponds to a compound DMF $(H_2O)_2$ which involves H-bonding of the type $>N-C\ldots\ldots HO-$ and $-OH\ldots OH$. A similar molecular aggregate has been also supposed to form in the DMSO$-H_2O$ mixtures at 0.33 mole DMSO composition.[2]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1039–1043 (1971)

THE OXIDATION OF METHANE IN THE PRESENCE OF NITRIC ACID

THE INFLUENCE OF S/V RATIO UPON THE TEMPERATURE MAXIMUM AND HYDROGEN FORMING

ILEANA IOSIF

Centre of Physical Chemistry, str. Galaţi, 31, Bucharest

and

I. A. SCHNEIDER

"Al. I. Cuza" University, Chair of Physical Chemistry, Jassy

Received February 5 1971

The oxidation reaction of methane initiated by nitric acid in three ground silica-filled reactors of different free volumes and treated with 2% potassium tetraborate solution was studied.

In a series of previous papers [1-6] experimental data concerning the influence of gaseous mixtures flow rate, of initial reactor temperature and of initiator concentration upon the shape and position of the temperature maximum corresponding to the cool flame as well as the distribution of reaction products were presented.

In the present paper the influence of the surface-to-volume (S/V) ratio, or more exactly of the free volume of the reactor (the free volume representing the ratio of the reactor volume, V, over its length, l) on the temperature maximum and hydrogen forming is discussed.

The first step in the study of the mechanism of a reaction is a heterogeneity test, carried out by a substantial change of the S/V ratio as well as of the surface state of the reactor in which the reaction takes place. This problem was quantitatively treated by Hudson and Heicklen.[7]

---

[1] I. A. Schneider, O. S. Ivanov and A. B. Nalbandian, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **180**, 626 (1968).

[2] A. B. Nalbandian, I. Iosif and I. A. Schneider, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 671 (1968).

[3] I. Iosif, I. A. Schneider and A. B. Nalbandian, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 867 (1968).

[4] D. P. Lazăr and I. A. Schneider, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1285 (1968).

[5] I. Iosif, D. P. Lazăr and I. A. Schneider, "*Symposium on Gas Kinetics*", Szeged, 1969.

[6] I. Iosif and I. A. Schneider, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1827 (1970).

[7] J. L. Hudson and J. Heicklen, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1518 (1967).

EXPERIMENTAL

Since in a previous paper[8] the rate of methane oxidation was shown to be greatly increased by the tetraborate surface coverage, we carried out the reaction for the first series of experiments in a ground silica-filled tube and treated with 2% potassium tetraborate solution. The shape and construction of the reactors have been similar to those described in.[6]

We used three reactors, with free volumes of 0.126 cm^3/cm (1); 0.347 cm^3/cm (2) and 0.435 cm^3/cm (3) respectively.

Since the previous experiments proved the existence of a direct dependence of temperature increase on the formaldehyde and hydrogen formation and the hydrogen chromatographic analysis is more accurate, the influence of S/V ratio was studied both by the temperature maximum of the cool flame (ΔT) and by the change in the percentage volume content of hydrogen in gaseous reaction products resulted after the absorption of the soluble ones in water.

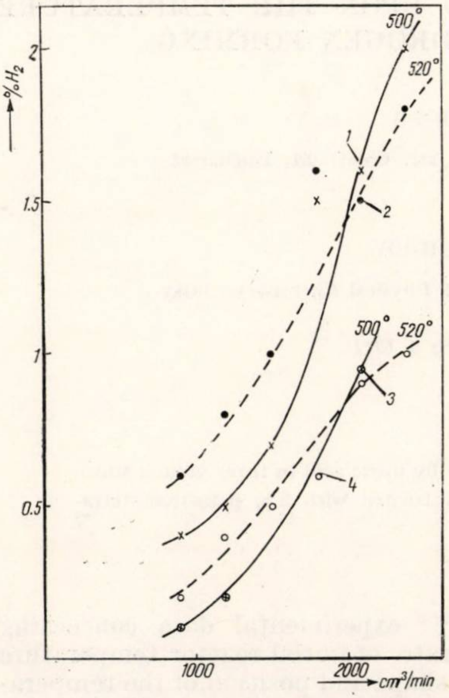


Fig. 1. — Change of hydrogen concentration versus the flow rate of gaseous mixture reactor 2—0,347 cm^3/cm :

1 – 5% HNO_3, 500°;
2 – 5% HNO_3, 520°;
3 – 3% HNO_3, 500°;
4 – 3% HNO_3, 520°.

RESULTS AND DISCUSSION

For the study of the S/V ratio influence, we used mixtures of CH_4 : air = 1 : 2 with variable 3% and 5% nitric acid content and reactor temperatures of 500° and 520°. Part of the results concerning the hydrogen formation in the second reactor are given in figure 1.

This shows that the increase of initiator content as well as the increase of the flow rate (that is the decrease of the contact time) favours the hydrogen formation, while the influence of the initial reactor temperature is more complicated. With the increase of the flow rate (>2000 cm^3/min) the use of lower reactor temperature becomes more favourable (see also [2,3]).

Comparison of figures 2—4 shows the influence of the reactor free volume upon the temperature maximum ΔT and the hydrogen concentration in the same reaction condition CH_4 : air = 1 : 2 with 5% HNO_3 and Ti = 500°.

---

[8] N. S. Enicolopian, N. A. Kleimenov, L. V. Karmilova, A. M. Markevici and A . B. Nalbandian, *Zhur, priklad, Khim.*, **32**, 913, 1132 (1959).

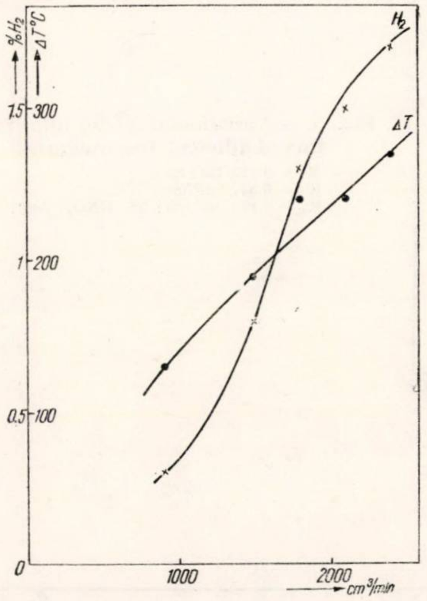


Fig. 2. — Change of hydrogen concentration and ΔT versus the flow rate of gaseous mixture; reactor 1—0.126 cm³/cm ; 500° ; 5 % HNO_3.

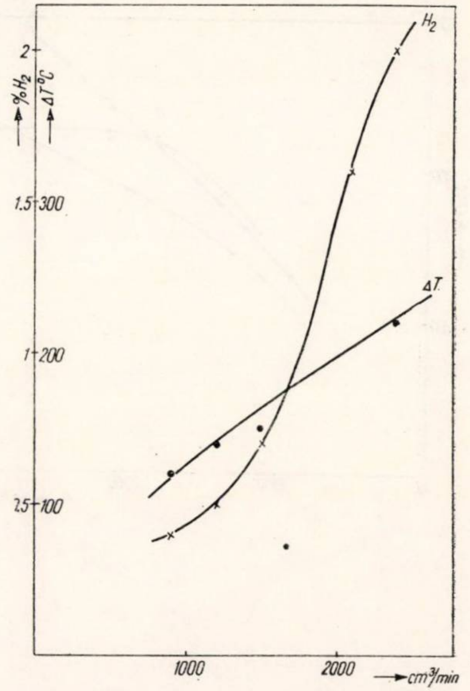


Fig. 3. — Change of hydrogen concentration and ΔT versus the flow rate of gaseous mixture ; reactor 2—0.347 cm³/cm ; 500° ; 5 % HNO_3.

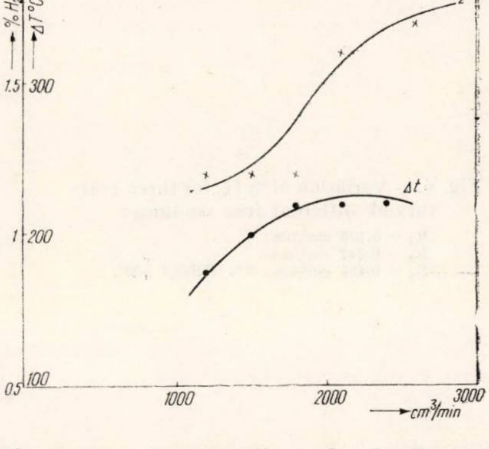


Fig. 4. — Change of hydrogen concentration and ΔT versus the flow rate of gaseous mixture ; reactor 3—0.435 cm³/cm ; 500° ; 5 % HNO_3.

Figures 2, 3, 4 show that both curves representing the hydrogen concentration and the ΔT change practically keep the same shape for all three reactors used.

The only difference consists in the fact that for higher flow rates, the smaller free volume of the reactor the higher the temperature maximum.

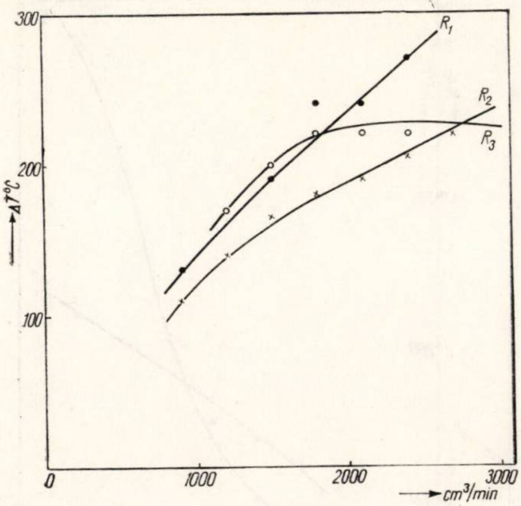


Fig. 5. — Variation of ΔT for three reactors of different free volumes :
R_1 – 0.126 cm³/cm ;
R_2 – 0.347 cm³/cm ;
R_3 – 0.435 cm³/cm ; 5% HNO_3 ; 500°.

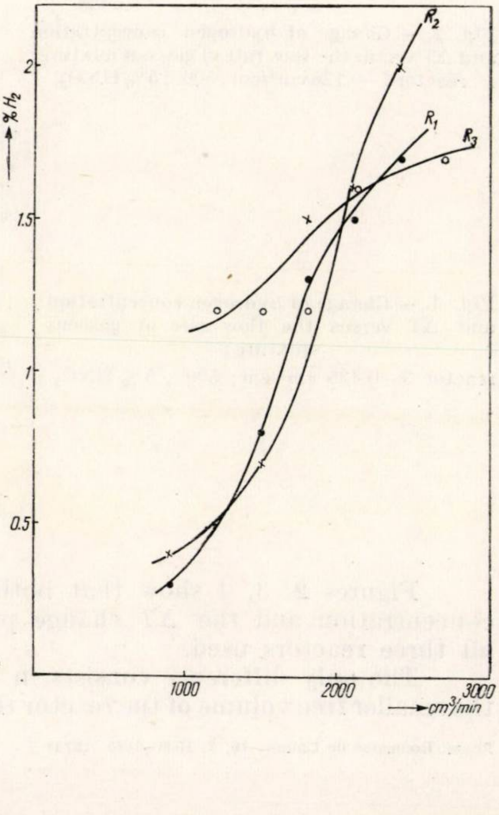


Fig. 6. — Variation of % H_2 for three reactors of different free volumes :
R_1 – 0.126 cm³/cm ;
R_2 – 0.347 cm³/cm ;
R_3 – 0.435 cm³/cm ; 5% HNO_3 ; 500°.

This is clearly seen in figure 5 ; here the increase in the temperature corresponding to the maximum is given relative to the flow rate of gaseous mixture.

Although the change is not univocal, it clearly results that the temperature increase with the flow rate of gaseous mixture is more pronounced as the free volume of the reactor is smaller, which suggests wall initiation of the burning process in the region of cool flame.

Figure 6 represents the influence of free volume on the hydrogen formation for the same reaction conditions, (ratio CH_4 : air $= 1 : 2$; 5% HNO_3 and Ti $= 500°$).

Examination of figure 6 shows, though in this case the results concerning the formulation of univocal conclusions are disputable too, that hydrogen formation takes place in the free volume of the reactor, the influence of the flow rate being less pronounced in the case of the larger free volume reactor.

A more pronounced change of S/V ratio by filling the reactor with thin silica capillaries could probably isolate an homogeneous reaction.[9]

CONCLUSIONS

The effect of the free volume change is quite complex, as expected, considering it is a process which proceeds with free radicals participation.[10]

A reaction by free radicals could be equally initiated and completed at the surface. A surface increase could influence both processes simultaneously without any distinct influence.

The coupling of the reactors is not always conclusive. However, one could state that the cool flame formation is favoured by the reactor surface.

Since the flame formation was rendered evident [6] in an empty silica reactor which had not been previously treated with potassium tetraborate, careful attention should be paid to the influence of the surface state, too.

Anyhow, additional studies are required in order to outline rightly the influence of the size and state of the surface on the formation of the methane cool flame.

---

[9] L. Batt and B. G. Gawenlock, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 682 (1960).

[10] C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, "Comprehensive Chemical Kinetics", vol. **1**, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1969, p. 11–13.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1045–1051 (1971)

KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES. XXXIV *)

LIGAND EXCHANGE REACTION OF *trans*-DICHLORO-BIS-ETHYLENE-DIAMINO-COBALT (III) ION WITH 1,2-CYCLOHEXANEDIONEDIOXIME

J. ZSAKÓ*, CS. VÁRHELYI * and FIAMETTA KORMOS **

Faculty of Chemistry, Chair of Physical Chemistry * and Chair of Inorganic Chemistry **, Babeş-Bolyai University, Cluj, str. Arany János 11

Received April 10, 1970

In aqueous solutions of *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ and of 1,2-cyclohexanedionedioxime (Nyoxime) a ligand exchange reaction occurs leading to the liberation of Cl^- ions. A kinetic study of this reaction showed the first stage of the reaction to be an S_N2 reaction leading to the expulsion of a single Cl^- ion, to the formation of a Co(NioxH) chelate ring and to the break-up of a Co-en chelate ring. For this reaction the activation enthalpy of $\Delta H^{\neq} = 16.7 \pm 0.9$ kcal/ /mole and the activation entropy of $\Delta S^{\neq} = -11.2 \pm 3.0$ Clausius have been derived. The second stage of the reaction consists in the establishment of a new Co-en chelate ring, according to an intramolecular S_N2 mechanism. This reaction leads to the expulsion of the second Cl^- ion, and its activation enthalpy does not exceed 10–12 kcal/mole. In the second stage another competitive reaction takes place, too, consisting in the exchange of the second Cl^- ion for a nyoxime molecule. In the pH range from 1 to 3 the rate of reaction is practically not influenced by the concentration of hydrogen ions. In solution with pH lower than 1 an isomeric transformation (*anti* $\rightleftarrows$ *syn*) of the nyoxime hinders the above mentioned reaction.

The dichloro-bis-ethylenediamino-cobalt (III) complex ion reacts easily with many monodentate ligands as Br^-, I^-, NO_2^-, NCS^-, N_3^-, primary and tertiary aliphatic, aromatic and heterocyclic amines, phosphines. One or both chlorine atoms can be exchanged, with or without the retention of the geometric configuration.[1] Substitution reactios with bidentate ligands have been studied only from the point of view of preparative purposes. The green colour of the aqueous solutions of $1,6-[Co(en)_2Cl_2]^+$ turned orange-brown or reddish-violet rapidly, due to the action of Na_2SO_3,[2] Na_2CO_3,[3] aliphatic or aromatic diamines, such as α, α'-dipiridyl, *o*-phenanthroline,[4] sodium salts of aminoacids such as glycine, sarcosine, alanine,[5,6] *ortho*-hydroxy-carboxylic acids such as salycilic acid,[7] *ortho*-dicarboxylic acids such as oxalic, malonic, phthalic acids.[8,9]

---

*) Part XXXIII: J. Zsakó, Cs. Várhelyi and M. Agoşescu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **15**, 12,33 (1970).

[1] A. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, **386**, 1 (1912).

[2] A. Werner and M. Pokrowska, *Liebigs Ann. Chem.*, **386**, 81 (1912).

[3] P. Pfeiffer and T. Gassmann, *Z. anorg. Chem.*, **58**, 301 (1908).

[4] F. M. Jaeger, *Z. anorg. Chem.*, **170**, 370 (1928).

As observed, these ligand exchange reactions occur more rapidly with the *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^2$, as compared to the corresponding *trans*-derivative. The obtained $[Co(en)_2(AA')]^{n+}$ type complexes (AA' stands for a bidentate ligand, and n = 1,2 or 3) are asymmetrical and can be split into optical antipodes. Only very few papers are dealing with this problem.[4,8,9]

The reactions of the praseo- and violeo-cobalt (III)-complexes (*trans*- and *cis*, respectively) with typical chelating bidentate ligands such as α-dioximes, have not yet been studied.

We observed the alycyclic α-dioximes (1,2-cyclopentane, cyclohexane- and cycloheptanedionedioxime) and the dimethylglyoxime to react very easily with both *cis*- and *trans*-$[Co(en)_2\,Cl_2]^+$ and $[Co(en)_2\,Br_2]^+$ complex ions. The reaction leads to the liberation of Cl^- or Br^- ions, and $[Co(en)_2(dioxime)]^{2+}$ type, yellow-brown, water soluble products are formed. The formation of more dioxime-containing products is not excluded either.

The exchange of the halogen occurs more rapidly in the case of the *cis*-derivatives, since the reaction can take place with the retention of the configuration. In the case of the *trans*-derivatives the formation of a chelate ring with the α-dioxime implies an intramolecular rearrangement, which accounts for a smaller reaction rate.

We observed further that the ligand exchange occurs more rapidly in the case of the bromo-derivatives, then for chloro-derivatives. The behaviour of the $[Co(en)_2F_2]^+$ and $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ complexes will be studied in our forthcoming paper.

In the present paper a kinetic study has been made on the reaction of 1,6-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ with 1,2-cyclohexanedionedioxime (nyoxime). The liberation of Cl^- ions has been followed in time, by working in acid solutions. Several kinetic curves, obtained at 30° in solutions with $[H^+] = 5 \times 10^{-2}$ M, are given in figure 1.

This figure visualizes the influence of the initial concentration of the nyoxime (b), the initial concentration of the complex ion (a) being the same.

The kinetic curves show that the reaction rate depends sensibly upon the initial concentration of the nyoxime. On the other hand, one can observe that during the overall reaction both Cl^- ions are substituted. Since the substitution of both Cl^- ions involves an intramolecular rearrangement, two successive reactions can be presumed :

$$[Co(en)_2Cl_2]^+ + NioxH_2 = [Co(NioxH)\,(en)\,(en')\,Cl]^+ + Cl^- + H^+ \quad (1)$$

$$[Co(NioxH)\,(en)\,(en')Cl]^+ = [Co(NioxH)\,(en)_2]^{2+} + Cl^- \quad (2)$$

---

[5] J. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **31**, 315 (1958).

[6] J. C. Bailar, C. A. Stegman and E. M. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2402 (1939).

[7] J. C. Duff, *J. Chem. Soc.*, **121**, 4 (1922).

[8] A. Werner and A. Vilmos, *Z. anorg. Chem.*, **21**, 50 (1899).

[9] J. Meisenheimer and E. Kiderlen, *Liebigs Ann. Chem.*, **438**, 217 (1924).

In the above formulae $NioxH_2$ stands for a molecule of nyoxime, en, for a molecule of ethylenediamine which occupies two co-ordination places, i.e. forms a Co-en chelate ring and en', stands for a molecule of ethylenediamine giving a single σ-bond with the Co.

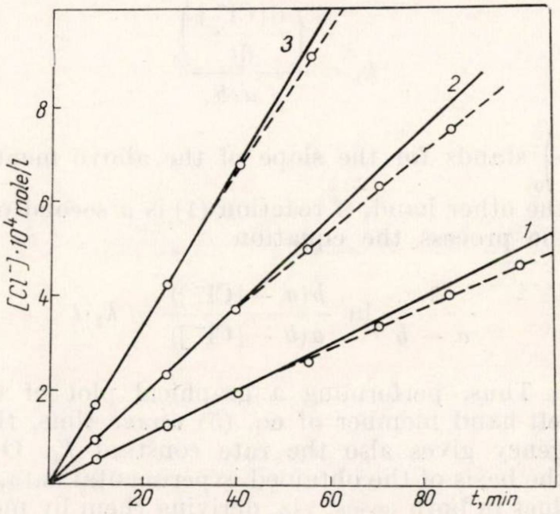


Fig. 1. — Concentration of the liberated Cl^- ions.
$T = 30° \cdot [H^+] = 5 \times 10^{-2}$ M.
$a = 10^{-3}$ M; 1–$b = 5 \times 10^{-3}$ M,
2–$b = 10 \times 10^{-3}$ M; 3–$b = 15 \times 10^{-3}$ M.

Thus, reaction (1) leads to the liberation of a Cl^- ion, to the formation of a CoNioxH chelate ring and to the break-up of a Co-en ring. In reaction (2) the Co-en chelate ring is reestablished in another position, leading to the expulsion of a second Cl^- ion.

If reaction (2) would be instantaneous, the overall process would appear as a second-order simple reaction. But the graphical plot of $\log \frac{a(b - 1/2\,[Cl^-])}{b(a - 1/2\,[Cl^-])}$ *versus* time is not linear, i.e. reactions (1) and (2) must be considered as successive reactions with finite rates.

By using the symbols $A = [Co(en)_2Cl_2]^+$, $B = NioxH_2$, $C = [Co(NioxH)(en)(en')Cl]^+$, the time dependence of the concentration of the liberated Cl^- ions, $[Cl^-]$, can be given by the following differential equation

$$\frac{d[Cl^-]}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 \cdot C_C \tag{3}$$

where k_1 and k_2 stand for the rate constants of reactions (1) and (2). Equations of this type cannot be integrated, and deriving of rate constants is possible only by using equation (3) in the above given differential form.

The rate constant k_1 can be derived easily from $[\mathrm{Cl}^-] - t$ curves (as those given in fig. 1), by determining the slope of the zero time tangency of these curves. For $t = 0$ we have $C_A = a$, $C_B = b$, $C_C = 0$, and equation (3) gives

$$k_1 = \frac{\left(\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl}^-]}{\mathrm{d}t}\right)_0}{a \cdot b} \tag{4}$$

where $\left(\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl}^-]}{\mathrm{d}t}\right)_0$ stands for the slope of the above mentioned zero time tangency. On the other hand, if reaction (1) is a second order one, at the beginning of the process the equation

$$\frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - [\mathrm{Cl}^-])}{a(b - [\mathrm{Cl}^-])} = k_1 \cdot t \tag{5}$$

must be valid. Thus, performing a graphical plot of the logarithmic factor of the left-hand member of eq. (5) *versus* time, the slope of the zero time tangency gives also the rate constant k_1. Our calculations, carried out on the basis of the obtained experimental data, gave practically the same k_1 values in both cases, viz. deriving them by means of equation (4) and (5), respectively.

As an example, we give in table 1 several rate constants k_1, derived by means of eq. (4).

Table 1

Second order rate constants for reaction (1) at 30° ($a = 10^{-2}$ M)

$b.10^3$, mole/l	2	5	8	10	12	15	18
$k_1.10^2$, s^{-1} mole^{-1} l	2.15	1.94	1.69	1.80	2.16	1.86	2.26

The satisfactory constancy of the obtained k_1 values shows the first stage of the process to be a second order reaction, viz. reaction (1).

By using the above mentioned two methods, a considerable number of rate constants have been derived. Their mean values for different temperatures are given in table 2.

Table 2

Second order rate constants for reaction (1)
Mean values at different temperatures

t°C	$k_1 \cdot 10^2$ $\mathrm{s}^{-1}\mathrm{mole}^{-1}$l
25	1.25
30	1.98
35	3.16
40	5.08

Though the individual k_1 values were rather scattered, the graphical plot of log k_1/T *versus* $1/T$ showed a good linearity, (see fig. 2), which enabled us to derive activation enthalpy and entropy values, by means of the least square method.

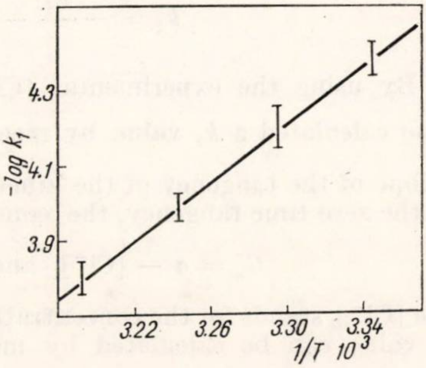


Fig. 2. — Determination of activation enthalpy and entropy of reaction (1).

By using all derived k_1 values, the following kinetic parameters have been obtained for reaction (1):

$$\Delta H_1^{\ddagger} = 16.7 \pm 0.9 \text{ kcal/mole}; \quad \Delta S_1^{\ddagger} = -11.2 \pm 3.0 \text{ Clausius}$$

The rather small activation enthalpy value explains the large reaction rates observed. The negative activation entropy value is consistent with an S_N2 mechanism. Probable errors have been calculated from standard deviations in the usual statistical way, by using tabulated $t_{0.95}$ values.

Concerning the rate constants of reaction (2), several difficulties arise. Reaction (1) and (2) are not the only possible processes leading to the liberation of chloride ions. Probably the aquation reaction

$$[Co(en)_2Cl_2]^+ + H_2O = [Co(en)_2\,Cl\,H_2O]^{2+} + Cl^- \qquad (6)$$

does not influence considerably the concentration of Cl^- ions, since in acid solutions at 25° its rate constant is only $k_6 = 3.1 \times 10^{-5}\ s^{-1}$,[10] but the replacement of the second Cl by a nyoxime molecule cannot be excluded. The possible reaction

$$[Co(NioxH)(en)(en')Cl]^+ + NioxH_2 = [Co(NioxH)_2en]^+ + H^+ + Cl^- + en \qquad (7)$$

can have a considerable rate, especially at high nyoxime concentrations.

---

[10] R. C. Pearson, C. R. Boston and F. Basolo, *J. Phys. Chem.*, **59**, 304 (1955).

An attempt has been made to derive approximate k_2 values by neglecting reactions (6) and (7). In this approach equation (3) gives for k_2 the following expression

$$k_2 = \frac{\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl}^-]}{\mathrm{d}t} - k_1 \cdot C_A \cdot C_B}{C_C} \tag{8}$$

By using the experimental $[\mathrm{Cl}^-]$ — time curves, for each t value can be calculated a k_2 value by means of equation (8), since $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl}^-]}{\mathrm{d}t}$ is the slope of the tangency of the kinetic curve at t, k_1 has been calculated from the zero time tangency, the concentration C_A and C_B can be given as

$$C_A = a - [\mathrm{Cl}^-]_1 \text{ and } C_B = b - [\mathrm{Cl}^-]_1 \tag{9}$$

where $[\mathrm{Cl}^-]_1$ stands for the concentration of Cl^- ions liberated in reaction (1). This value can be calculated by means of equation (5), which gives

$$[\mathrm{Cl}^-]_1 = a\,b\,\frac{\mathrm{e}^{(a-b)k_1 t} - 1}{a\,\mathrm{e}^{(a-b)k_1 t} - b} \tag{10}$$

The concentration C_C can be obtained very simply. The concentration of the species C, resulted from reaction (1) equals $[\mathrm{Cl}^-]_1$. The difference between the actual Cl^- ion concentration and $[\mathrm{Cl}^-]_1$ gives the complex transformed into reaction (2). Thus, we can write

$$C_C = [\mathrm{Cl}^-]_1 - ([\mathrm{Cl}^-] - [\mathrm{Cl}^-]_1) = 2[\mathrm{Cl}^-]_1 - [\mathrm{Cl}^-] \tag{11}$$

These calculations have been carried out for all our experimental kinetic curves. Several sets of first-order rate constants k_2 are presented in table 3.

Table 3

Apparent first order rate constants for reaction (2)

$a = 10^{-3}$ M, $t = 30°$ ($k_2 . 10^4$, s^{-1})

t, min $b.10^3$ mole/l	10	25	40	55	70	85
2	1.38	1.32	1.28	1.34	1.30	1.42
5	1.09	1.13	1.07	1.10	1.02	1.04
8	1.22	1.26	1.25	1.20	1.14	1.13
10	1.18	1.22	1.35	1.52	1.41	1.28
12	1.85	1.62	1.91	2.00	2.10	2.25
15	2.56	2.64	2.83	2.75	3.12	3.68
18	3.15	3.52	3.86	4.05	4.92	5.40

As seen, at lower nyoxime concentrations a rather good constancy of k_2 has been obtained, but at higher nyoxime concentrations a systematic increase of the apparent rate constant appears. This result shows the reaction (7) to be real. At 40° the systematic increase appears at lower nyoxime concentrations, too. Thus, trustful quantitative data for k_2 cannot be derived, without taking into account reaction (7). The probable k_2 values vary between 10^{-4} and 2×10^{-4} s^{-1} in the studied temperature range, i.e. the activation enthalpy of reaction (2) must be very small. That is why at higher temperatures reaction (7) disturbs the calculation of k_2 by means of eq. (8) even at low nyoxime concentrations.

Although accurate k_2 values could not have been derived, we can make presumptions concerning the mechanism of reaction (2). At 25° the rate constants of the aquation of chloropentamine type cobalt (III) complexes are of the order of magnitude of 10^{-6} s^{-1} and these reactions take place, probably, according to a mechanism S_{N^1}.[10]

Since the observed k_2 values are about one hundred time larger than the rate constants characterizing the breaking of Co—Cl bond, we must presume an intramolecular S_{N^2} mechanism for the establishment of the Co-en chelate ring, leading to the expulsion of the second Cl^- ion. The very small temperature dependence of k_2, which corresponds to a small activation enthalpy, not exceeding probably 10—12 kcal/mole, is consistent with the above presumption. At a single temperature, viz. at 30° the influence of the acidity upon the reaction rate has been studied, too. In a quite wide hydrogen ion concentration range, viz. from 5×10^{-3}M up to about 10^{-1} M, the rate constant k_1 is practically not influenced by the acidity of the solutions. On the contrary, if $[H^+]$ exceeds 10^{-1} M, the apparent rate constant k_1 decreases rapidly with increasing acidity. This is due, probably, to the transformation of nyoxime into the inactive "syn" form, which does not react either with Ni^{2+}.[11]

EXPERIMENTAL

Synthesis of 1,6-$[Co(en)_2Cl_2]ClO_3$. Since the nitrate and perchlorate of 1,6-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ are sparingly soluble in water at lower temperatures, in our kinetic investigations the chlorate has been used; 28 g of 1,6-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ was solved in 100 ml distilled water, filtered and treated with an excess (25 g) of solid $NaClO_3$. The precipitated sparkling, crystalline product was filtered, washed with ice-cooled water and dried on air.

Titre of the nyoxime solutions. The amount of nyoxime needed is solved in warm distilled water. Samples of 25—30 ml are treated with an excess of 2×10^{-2} M solution of $NiCl_2$. About 2 g of sodium acetate are added and the sample is heated to 80—90°. The obtained reddish-violet precipitate of $Ni(NioxH)_2$ is filtered, washed with warm 2—3 p.c. solution of sodium acetate. In the filtered solution the excess of Ni is titrated with complexon (III) at 60—80°, in the presence of murexid as indicator. 1 Ni = 2 $NioxH_2$.

Kinetic measurements. The weighed samples of the studied complex are solved in distilled water, preheated to the working temperature. The necessary amounts of nyoxime and nitric acid solutions are added. The solution is diluted with water to the necessary volume. The sample is kept in an ultrathermostat which maintains the constant temperature with an accuracy of ± 0.01°. During the kinetic runs aliquot parts are taken from the solution, and ice-cooled quickly. The liberated Cl^- ions are titrated potentiometrically with a 0.01 M $AgNO_3$ solution, by using a silver wire as indicator electrode.

---

[11] D. MONNIER and W. HAERDI, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 2205 (1958).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 1053–1057 (1971)

THE USE OF THE Ni, NiO ELECTRODE AS REFERENCE ELECTRODE IN THE SOLID STATE GALVANIC CELLS CONTAINING URANIUM OXIDES

D. I. MARCHIDAN and SPERANȚA MATEI

Institute of Physical-Chemistry
Str. Galați, 31, Bucharest, Romania

Received March 13, 1971

The electromotive force of the cells of the type : Ni,NiO | (0.85 ZrO_2 + 0.15 CaO) | Uranium oxide was measured over the temperature range 1073—1373 K. From the measured values were calculated some thermodynamic properties of the uranium oxides having the atomic ratio O/U of 2.125 and 2.63 ; they were compared with the values of the same thermodynamic properties obtained in a previous work with galvanic cells containing another reference electrode.

The measurements of electromotive force on galvanic cells with solid electrolyte proved to be an efficient method in the study of the thermodynamic properties of uranium oxides.[1-4]

In a previous paper,[4] the values of the thermodynamic properties for two uranium oxides having the atomic ratio O/U of 2.125 and 2.63, obtained by the EMF method with solid electrolyte cells, were presented. The cells used for this purpose were of the type :

$$\text{Fe, wüstite } |(0.85\ ZrO_2 + 0.15\ CaO)\ |\ \text{Uranium oxide} \qquad (I)$$

During the measurements with the Fe, wüstite electrode, difficulties have been met connected to the fact that iron penetrated through the electrolyte and even through the surface of the uranium oxide pellet. This was followed by a strong decrease of the potential, which showed an increase of the electronic conductivity. All measurements effected with new pellets of iron-iron oxide had to be ignored. The pellets of iron-iron oxide could then be successively used in future cycles, taking care that their surfaces should have previously been slightly ground to remove surface contamination.

---

[1] S. Aronson and J. Belle, *J. Chem. Phys.*, **29**, 151 (1958).

[2] K. Kiukkola, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 327 (1962).

[3] T. L. Markin, L. E. J. Roberts and A. Walter, „Thermodynamics of Nuclear Materials", Ed. I.A.E.A., Vienna, 1962, p. 693.

[4] D. I. Marchidan and S. Matei, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1491 (1970).

Due to the difficulties encountered during the measurements with Fe, wüstite electrode, as well as in order to find out if the change of the reference electrode influences the values of the thermodynamic properties, the measurements were resumed using cells of the type :

$$\mathrm{Ni, NiO} \mid (0.85\ \mathrm{ZrO_2} + 0.15\ \mathrm{CaO}) \mid \text{Uranium oxide} \qquad \text{(II)}$$

The EMF values were used for calculating the partial molar free energies of the oxides under consideration and the equilibrium pressures, of oxygen beyond the two oxides.

EXPERIMENTAL

The cell assembly consisting of the electrolyte pellet between the two electrode pellets was inserted into a quartz cell, the form and construction of which have been described in previous papers.[4,5]

The EMF measurements were carried out in vacuum at a residual gas pressure of about $133.322 \times 10^{-6} \mathrm{N.m^{-2}}$.The apparatus, the experimental procedure and the techniques of preparing the pellets were also minutely described in the above mentioned papers.[4,5]

RESULTS AND DISCUSSION

With cells of the type (II), the conductivity is also achieved by the migration of oxygen ions, so that the reaction of the cell lies in the removal of oxygen from the less electropositive side and addition of oxygen to the more positive side.

The cell runs reversibly as long as the oxygen potential of the uranium oxide is greater than that of Ni, NiO standard electrode and the cell potential on equilibrium is a measure of the difference between the oxygen potential of the uranium oxide and that of the mixture on equilibrium of the nickel and nickel oxide.

The variation of the free energy for the reaction taking place in the cell is given by :

$$\Delta G = -4E\mathcal{F}, \qquad (1)$$

were E is the EMF of the cell in volts, and $\mathcal{F} = 96.508$ KJ/V.equiv. *) is the Faraday constant.

The free energy change of the cell reaction can also be written :

$$\Delta G = \Delta\overline{G}''_{O_2} - \Delta\overline{G}'_{O_2}, \qquad (2)$$

where $\Delta\overline{G}''_{O_2}$ is the partial molar free energy of oxygen in equilibrium with uranium oxide and $\Delta\overline{G}'_{O_2}$ is the variation of the free energy for the reaction $2\ \mathrm{Ni} + \mathrm{O_2} = 2\ \mathrm{NiO}$ at the cell temperature.

---

[5] D. I. Marchidan and S. Matei, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R.*, **18**, 617 (1970).

*) Throughout this paper 1 cal = 4.184 J and 1 atm = 101325 $\mathrm{N.m^{-2}}$.

A comparison of some data published about the Ni, NiO system revealed some discrepancies in the high temperature data.[6-8] A recent estimate based on EMF measurements finally determined us to use for the Ni–NiO equilibrium from 1023 to 1373 K the equation:

$$\Delta\overline{G}_{O_2}\,(\text{KJ.mol}^{-1}) = -\,488.214 + 0.186\ \text{T} \qquad (3)$$

obtained by us by the EMF method.[5]

By combining the standard free energy of NiO formation with the measured free energy change of the cell, the partial molar free energy of oxygen in equilibrium with the uranium oxide may be obtained. The values obtained for the temperature range 1073–1373 K are given in tables 1 and 2. Comparatively the tables also list the values of the molar

Table 1

Thermodynamic data for $UO_{2.125}$

Temp. *K*	$-\Delta G_{O_2}$ (KJ. mol^{-1})		$-\log p_{O_2}$ (N.m^{-2})	
	With Ni, NiO reference elctrode	With Fe, wüstite reference electrode	With Ni, NiO reference electrode	With Fe, wüstite reference electrode
1073	200.790	205.141	4.77	4.98
1123	194.179	199.911	4.03	4.29
1173	188.698	194.681	3.40	3.66
1223	182.464	189.451	2.79	3.09
1273	176.983	184.221	2.26	2.55
1323	173.970	178.991	1.87	2.06
1373	167.360	173.761	1.37	1.61

Table 2

Thermodynamic data for $UO_{2\cdot 63}$

Temp. *K*	$-\Delta\overline{G}_{O_2}$ (KJ.mol^{-1})		$\log p_{O_2}$ (N.m^{-2})	
	With Ni, NiO reference electrode	With Fe, wüstite reference electrode	With Ni, NiO reference electrode	With Fe, wüstite reference electrode
1073	102.675	103.219	1.99	0.02
1123	92.173	92.215	1.28	1.28
1173	79.788	81.211	2.55	2.61
1223	69.287	70.207	3.95	3.99
1273	58.032	59.203	3.38	3.42
1323	47.906	48.199	4.89	4.90
1373	37.446	37.195	4.42	4.40

---

[6] K. Kiukkola and C. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 379 (1957).

[7] J. P. Coughlin, *U.S Bur. Mines Bull.*, **542** (1954).

[8] F. E. Rizzo, L. R. Bidwell and D. F. Frank, *Trans. Met.-Soc. A.I.M.E..*, **239**, 593 (1967).

partial free energy of oxygen in equilibrium with uranium oxides having the same composition, obtained in a previous experiment in which Fe, FeO was used as reference electrode. Between the corresponding values of partial molar properties there exists an average difference of approximately 5.85 J. mol^{-1} for the oxide with 2.125 O/U atomic ratio and a better agreement was found for the oxide of 2.63 O/U ratio.

It is well known that a reference electrode is more convenient if between the chemical oxygen potential of the standard electrode and that of the uranium oxide there exists a larger difference. In table 3 are shown the chemical oxygen potentials at 1273 K for the two standard electrodes. On the same table in a separate column are listed the values of chemical potentials of the two oxides being studied. It is observed that the oxygen potential of Fe, FeO is more negative than that of Ni, NiO and from this point of view the Fe, wüstite electrode would be more suitable for measurements, especially for the $UO_{2.125}$ oxide. Subsequently one could also explain some difficulties met when using the Ni, NiO electrode. Effectively it was established that sometimes, during the experiments (especially with $UO_{2.125}$), the cell potential decreased at a rate of about 5mV per hour so that to recover the equilibrium the surface of the Ni, NiO pellet contacting the electrolyte had to be grounded. The oxygen was probably transferred from the nickel oxide to the electrode of uranium oxide, which induced the reducing of Ni, NiO pellet surface. To avoid this phenomenon (observed merely with $UO_{2.125}$ whose oxygen pressue is smaller than that of $UO_{2.63}$) it is more convenient to use a reference electrode with lower oxygen pressure, that is to use the Fe, wüstite electrode. For cells containing oxides with a lower oxygen potential, as for instance oxides with a composition very close to UO_2, Yuill considers that Ta, Ta_2O_5 would be a convenient electrode.[9]

Table 3

Oxygen chemical potentials at 1273 K

Metal-Metal Oxide	Ni–NiO	Fe–FeO	$UO_{2\cdot125}$	$UO_{2\cdot63}$
Oxygen potential, $KJ.mol^{-1}$.	−253.132	−362.752	−17.983	−58.032
log p_{O_2}, $N.m^{-2}$	−5.40	−9.90	−5.26	3.38

But the transfer of oxygen from the Ni, NiO electrode to the uranium oxide electrode and reducing of the surface of NiO pellet could also be due to some other reasons. There could be a transfer of oxygen through the gaseous phase as the atmosphere cannot be maintained completely inert. Further on, the decrease of the potential in cells containing compounds with a low chemical potential could be partially explained by the existence of an electronic way between electrodes, through the electrolyte in case the latter runs as a semiconductor.[10,11]

---

[9] W. A. Yuill, Thesis, The University of Iowa, Ph. D., 1967.

[10] B. C. H. Steele and C. B. Alcock, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, **233**, 1359 (1965).

[11] H. Schmalzried, *Z. Elektrochem.*, **66**, 572 (1962).

Concluding, one can say that the use of either of the standard electrodes above mentioned does not deffinitely remove the difficulties connected with the obtaining of a stable potential. Likewise one can observe that between the values of the thermodynamic properties there are differences that lie within the errors of the determination obtained by EMF method.

All these suggest that for systems containing uranium oxides with a reasonable low potential oxygen pressure, both Fe, wüstite and Ni, NiO electrodes may be used to determine the thermodynamic properties of uranium oxides. The systems having a much lower oxygen pressure (for instance[10] below $101325 \times 10^{-15} N.m^{-2}$ at 1073 K and below $101325 \times \times 10^{-22} N.m^{-2}$ at 1273 K) require not only the change of the reference electrode but the replacing of the electrolyte by another one which would keep its anionic conductivity in the range of decreased partial oxygen pressures.

Acknowledgements. This work performed under contract I.A.E.A. 695/RB. The authors are grateful to the International Atomic Energy Agency for the permission to publish this paper. We wish to express our deep gratitude to Professor I. G. Murgulescu for his interest in our work.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 7, 1059–1068(1971)

THE THERMOELECTRIC POWER OF THE LIQUID ALLOYS IN THE TIN-INDIUM SYSTEM

N. PETRESCU

Center of Physical Chemistry,
str. Galaţi 31, Bucharest, Romania

Received February 9, 1971

The thermoelectric power of the Sn—In liquid alloys has been studied function of temperature and composition. At temperature below 350° peculiarities in the compositional variations of the thermoelectric power were manifest in the liquid alloys with 90 at. % Sn, corresponding to the solid state γ phase. In this connection the idea is advanced of a correlation between the metastable phases produced by splat cooling and the short range order phenomena in liquid alloys in the prefreezing range, which can be revealed by the study of the properties of the liquid.

The theoretical treatment of the electronic transport in molten metals implies information about the structure of the liquid. Such structural information can be obtained from X-ray or neutron diffraction experiments. The possibilities of calculating the electronic transport properties from theoretical models by using structural data represent a great success for understanding the structure of the metallic liquide. To that purpose, the thermoelectric properties of molten metals and alloys, that have been determined up to now, though not very numerous, represent an amount of experimental material which is waiting for a more complete theoretical treatment ; this will become feasible as soon as more information about the structure of liquid metals and alloys will be available.

In Ziman's theory [1] the structure of the liquid influences the electronic transport by means of the radial distribution function, or more exactly by means of a function derived from it, namely the structure factor $\alpha(K)$ which represents the Fourier transform of the radial distribution function.

The thermoelectric power is expressed as :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e}\left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E}\right]_{E=E_F} \tag{1}$$

---

[1] J. M. Ziman, *Phil. Mag.*, 6, 1013 (1961).

where k = Boltzman constant, E_F = Fermi energy and $\sigma(E)$ = electric conductivity at the Fermi energy. To solve the bracket it is necessary to found the dependency of the conductivity on E and then to derive it at $E = E_F$.

The expression of the conductivity is :

$$\sigma = S_F\, e^2\, \lambda / 12\, \pi^3\, \hbar \tag{2}$$

where S_F is the free electron Fermi surface area, and λ is the mean free path.

According to Ziman's theory, the mean free path depends on structure through the quantity $<a>$.

$$\lambda_{\text{liq}} = \frac{2\sqrt{2}E_F^2}{3\pi\sqrt{E_F}\ <a>|U|^2} \tag{3}$$

where

$$<a>|U|^2 = \frac{1}{4k_F^4}\int_0^{2k_F} |U_K|^2\, a(K)\, K^3\, \mathrm{d}K \tag{4}$$

In Ziman's original theory, it was suggested that, for metals whose Fermi energy is close to the sharp maximum of the function $a(K)$, considerable effects of $a(K)$ on the magnitude of the thermoelectric power are to be expected. This maximum is controlled by the structure of the liquid and its location in liquids at a value of K corresponding to the boundary of the first Brillouin zone of the solid would lead to strong effects on the thermoelectric power in liquids with an electronic concentrations of 1.3—1.4 electrons per atom. This cannot occur in monovalent metals, but one can expect it in polyvalent metals and in the alloys of the monovalent metals with alloying elements having a higher number of electrons per atom.

For the interpretation of the electronic transport properties of liquid alloys in structural terms several partial structure factors are needed [2] (for instance a_{A-A}, a_{B-B} and a_{A-B} for a binary alloy). Especially for liquid alloys in which a certain degree of short range order is present, the structural information that can be given by these partial structure factors is not to be overlooked, and one cannot use an approximate solution for the scattering due to the atoms of the alloying element. This approximation can be used only for simple liquids of the type of substitutional solutions where there are not preferential forces among atoms (unlike atoms can substitute one another), and where both the volume and the Fermi energy do not vary with composition.

Mott [3] proposes an improvement of the theory of the electronic properties of the metallic melts, if a slight zone overlapping in the region of the Fermi energy is present in their solid state structures. It is supposed that such metals and alloys have a lower density of states in the Fermi energy region as compared with the free electron density of states. The ratio of these two values of the states density defines the factor g:

---

[2] T. E. Faber and J. M. Ziman, *Phil. Mag.*, **11**, 153 (1965).

[3] N. F. Mott, *Phil. Mag.*, **13**, 989 (1966).

$$g = N(E_F)/[N(E_F)]_{\text{free electrons}} \tag{5}$$

This factor g is introduced in the expression of the electric conductivity:

$$\sigma = g^2 S_f\, e^2\, \lambda / 12\, \pi^3\, \hbar \tag{6}$$

Hence, according to relation (1), by means of the bracket $\left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E}\right]_{E=E_F}$, this factor g also enters the expression of the thermoelectric power, which will thus depend on the function $(1/g)(\partial g/\partial E)$.

EXPERIMENTAL

The thermoelectric power induced by a thermal gradient in a liquid metallic column can be measured between two points of the liquid of different temperature, by means of two electrodes plunged in the liquid. A thermoelectromotive force sets in too between the two electrodes, so that the measured thermoelectromotive force ΔE is the difference between two amounts, each of which refers to a single material. Taking in account the temperature difference ΔT, a relative thermoelectric power $\alpha_{1,2} = \frac{\Delta E}{\Delta T}$ can be calculated; this represents the difference between the absolute thermoelectric power of the liquid metal and that of the electrode material:

$$\alpha_{1,2} = \alpha_2 - \alpha_1 \tag{7}$$

The sign of the thermoelectric power is deduced from the polarity of the measuring circuit ends, observing the convention that α is negative when the cold end is negative. In the measuring circuit the current will flow in the same direction as in the conductor with the greatest abolute value of α.

The measurements of the thermoelectric power presented in this paper have been performed in an experimental device constructed at the Institute of Physical Chemistry in Pavia (Italy). By contrast with the works on fused salts performed at Pavia, inert electrodes have been used in this work and additional precautions to avoid the oxidation of the liquid alloys have been taken.

The experimental device is sketched in figure 1. The cell 1 (of Pyrex quartz) is placed inside the resistance furnace 2. The parts 3,4 and 5 (of stainless steel) which surround the cell 1 set in a thermal gradient along the cell: the parts 3 and 4 maintain the furnace temperature in the cell; the temperature of part 5 can be adjusted at a higher value by means of the electrical resistance 6. The electrodes 7 and 8 consist of stainless steel tubes; at the botom, where the electrode is in direct contact with the liquid alloy, it consists of a molybdenum cup. A molybdenum wire is welded at the bottom of the cup and passes inside the electrode connecting it to the measuring circuit. A platinum-platinel thermocouple is also introduced inside the electrode down to the bottom. The molybdenum wire as well as the thermocouple wires are insulated, by means of thin alundum tubes, against the electrode wall. The exterior ends of the molybdenum wires of the electrodes as well as those of the thermocouples are connected, by means of a switch, to a potentiometric measuring circuit in junction with an electronic D.C. null detector (Leads and Northrup.).

The two end branches of the cell 1 are connected by means of flexible vacuum rubber tubes 9, to the metallic parts 10, which allow a tight outside passage of the electrodes. The part 11 fixes in a rigid manner the parts 10 coaxially with the cell branches.

To perform the experimental determinations, the alloy prepared previously outside the cell, was introduced within one of the cell branches (the electrodes standing in the uppermost position). The cell was pumped out and washed with hydrogen several times; then the alloy was melted under hydrogen atmosphere. Afterwards the electrodes were lowered down as far as a fine contact with the molten metal was established (a controlling electric circuit switched on this just moment). All determinations were made with the electrodes plunged 10 mm down in the liquid. The desired value of the thermal gradient was obtained by varying the input voltage of resistance 6.

The relative thermoelectric power, $\alpha_{1,2} = \dfrac{\Delta E}{\Delta T}$, was determined as the slope of the line $\Delta E = f(\Delta T)$ obtained from measurements at different values of the thermal gradient in the liquid. The temperature differences ΔT which have been were usually in the range 3° to 20°; the uppermost value which has been used was 30°. For such temperature differences in the liquis, the obtained experimental points lay rigorously on a straight line, attesting the constancy of the thermoelectric power for slight changes in the thermal gradient.

To perform a measurement, time was allowed so that the temperature difference in the liquid reaches a steady-state value. The measuring circuit was then connected, by means of the switch, first with each of the thermocouples to measure T_1 and T_2, afterwards with the ends of the molybdenum wires of the electrodes to measure ΔE and finally with both thermocouples put in opposition to measure ΔT.

The absolute thermoelectric power of the liquid alloy was derived from the value $\alpha_{1,2}$, by means of eq. (7). The required values of the absolute thermoelectric power of the electrodes material have been derived from the data of Cusack and Kendall,[4] by tracing the curve for the temperature dependency of the thermoelectric power of molybdenum. Howe and Enderby [5] studied the thermoelectric power of molybdenum above 700°; at 700° the data of Enderby and Howe are close to those of Cusack and Kendall, but at higher temperatures they are somewhat different; no data are given by Howe and Enderby below 700°.

It is worth mentioning that the thermoelectric power of molten metals is generally low, of the order of microvolts; this raises delicate problems to the measuring methods to be used. In a system of alloys the compositional variations of the thermoelectric power are also of the order of several microvolts. In spite of this, careful experiments, which lead to reproducible results, would be able to show certain peculiarities in the compositional variations of the thermoelectric power, whose significance is to be searched for in intimate phenomena in the structure of the liquid.

RESULTS AND DISCUSSION

The alloys whose thermoelectric power has been measured, have been chosen so as to cover whole composition range of the Sn—In system.

---

[4] N. Cusack and P. Kendall, *Proc. Phis. Soc.*, **72**, 898 (1958).

[5] R. A. Howe and J. E. Enderby, *Phil. Mag.*, **16** 467 (1967).

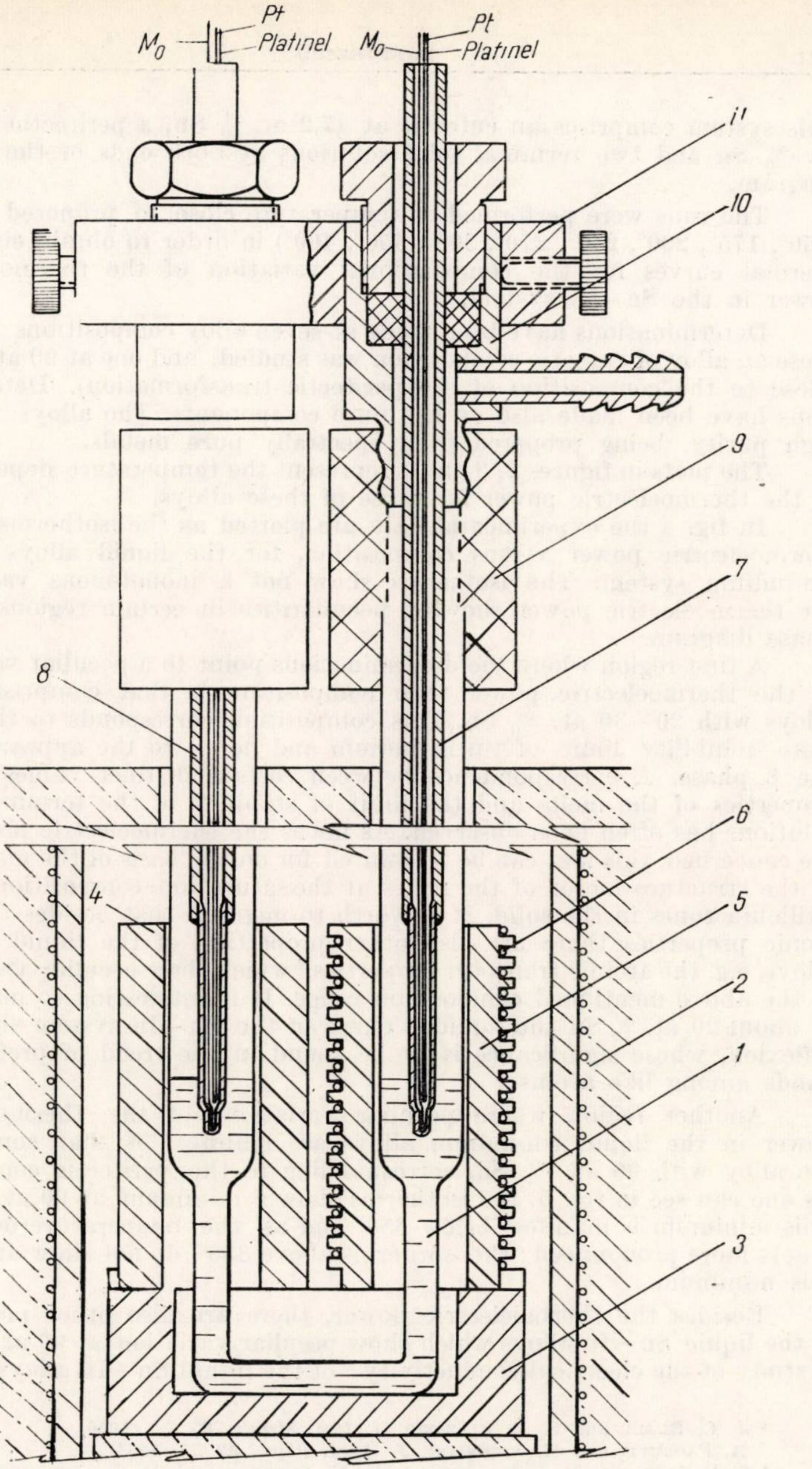

Pt
Platinel
Mo
Mo
Pt
Platinel
11
10
9
7
8
6
4
5
2
1
3

Fig. 1.—Apparatus for measuring the thermoelectric power of liquid metals under protecting atmosphere, using inert electrodes.

1, cell with the liquid alloy; *2*, resistance furnace; *3, 4, 5*, parts of stainless steel; *6*, electrical resistance for additional heating; *7, 8*, electrodes; *9*, trubber hose; *10*, sealing device; *11*, fixing device (electrically) insulating material).

Revue Roumaine de Chimie, 16, 7, 1059–1068 (1971)

This system comprises an eutectic at 47,2 at % Sn, a peritectic[6] at 91 at. % Sn and two terminal solid solutions at both ends of the phase diagram.

The runs were performed at temperature close to proposed values (150°, 175°, 200°, 240°, 270°, 300°, 350°, 400°) in order to obtain eight isothermal curves for the compositional variation of the thermoelectric power in the Sn—In system.

Determinations have been made at seven alloy compositions; among these an alloy of eutectic composition was studied, and one at 90 at. % Sn (close to the composition of the peritectic transformation). Determinations have been made also on the pure components. The alloys were of high purity, being prepared from spectrally pure metals.

The plots in figures 2, 3 and 4 represent the temperature dependency of the thermoelectric power for three of these alloys.

In fig. 5 the experimental data are plotted as the isotherms of the thermoelectric power versus composition, for the liquid alloys in the tin-indium system. The isotherms show not a monotonous variation, the thermoelectric power showing peculiarities in certain regions of the phase diagram.

A first region where the determinations point to a peculiar variation of the thermoelectric power with composition is that comprising the alloys with 20—30 at. % Sn. This composition corresponds to the solid state solubility limit of tin in indium and hence to the appearance of the β phase. A correspondence between certain distinct values of the properties of the melts and the limit of stability of the terminal solid solutions has often been observed. As far as the thermoelectric properties are concerned, this fact can be accounted for on the basis of the maximum of the structure factor of the melts at the saturation composition of the Brillouin zones in the solid. It is worth to mention that besides the electronic properties there are also other properties, of the liquid Sn—In alloys, e.g. the atomic transport properties,[7] which show peculiar variations in the above mentioned composition range. It is interesting to note that at about 20 at. % Sn the liquidus curve of the Sn—In system shows an inflexion, whose significance is to be found in the trend of preferential bonds among like atoms.

Another region where peculiar variations of the thermoelectric power in the liquid tin-indium alloys are manifest is that comprising the alloy with 90 at. % Sn, corresponding to the peritectic compound. As one can see in fig. 5, the isotherms show a minimum at 90 at. % Sn. This minimum is manifest below 350° and as the temperature decreases it gets more pronounced; the isotherms above 350° do not show any more this minimum.

Besides the thermoelectric power, there are also other properties of the liquid Sn—In alloys which show peculiar variation at 90 at. % Sn. A study of the electrical conductivity[8] of the liquid Sn—In alloys founds

---

[6] J. C. Blade and E. C. Ellwood, *J. Inst. Metals*, **85**, 30 (1956).

[7] A. Paoletti and M. Vicentini, *J. Appl. Phys.*, **32** 22 (1961).

[8] S. P. Iațenko, V. I. Kononenko, V. N. Danilin and E. P. Drujinina, *Akad. Nauk SSSR. Fil. Ural. Tr. Inst· Hlim.*, **12**, 79 (1966).

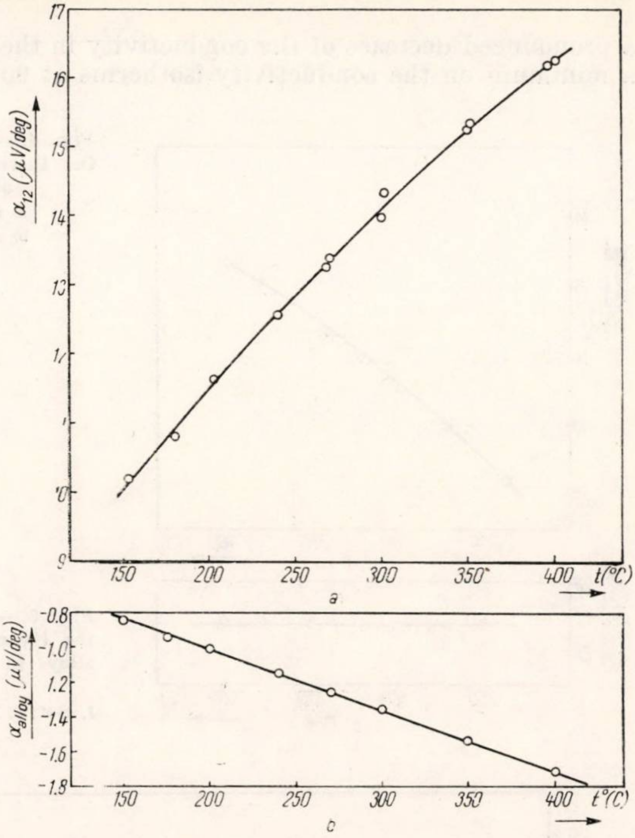


Fig. 2. — Temperature dependence of the thermoelectric power of the liquid alloy In + 30 at. % Sn.

a) relative thermoelectric power
b) absolute thermoelectric power.

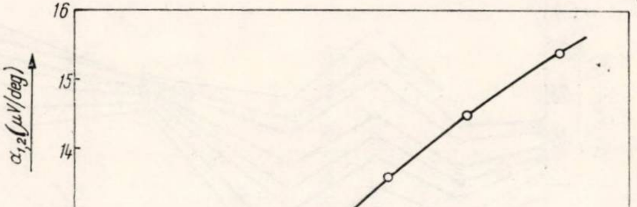


Fig. 3. — Temperature dependence of the thermoelectric power of the liquid alloy In + 47.2 at. % Sn.

a) relative thermoelectric power;
b) absolute thermoelectric power.

a pronounced decrease of the conductivity in the tin rich alloys and even a minimum on the conductivity isotherms at 90 at. % Sn.

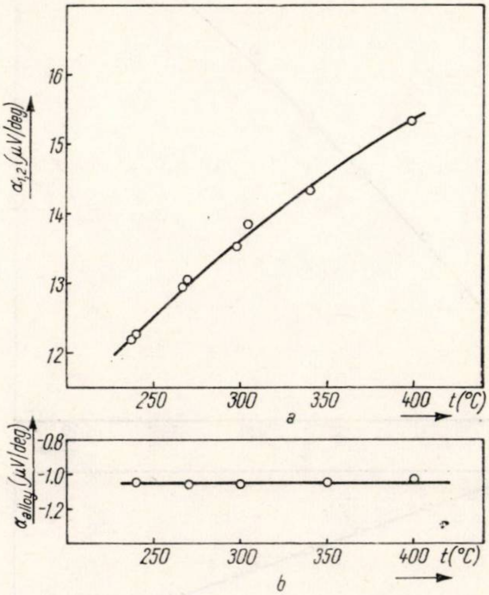


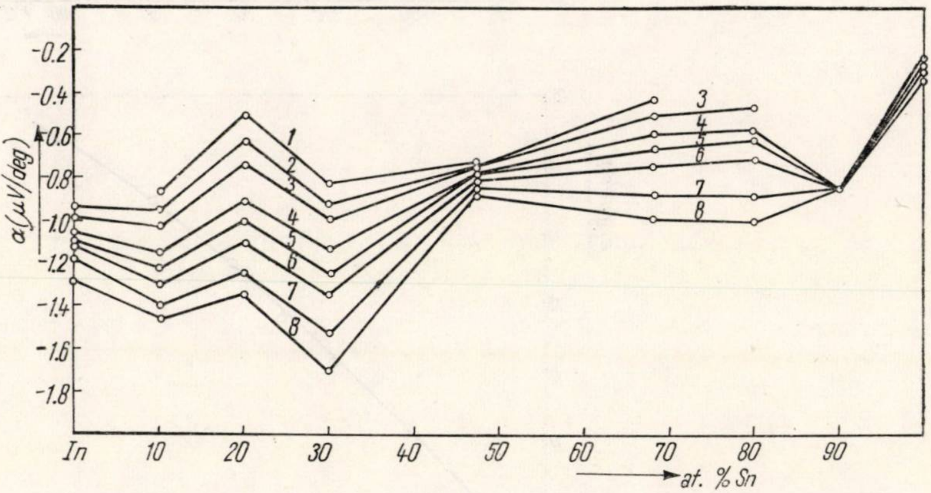
Fig. 4. — Temperature dependency of the thermoelectric power of the liquid alloy In + 90 at. % Sn.

a) relative thermoelectric power;

b) absolute thermoelectric power.

Fig. 5. — Composition dependence of the thermoelectric power of the liquid alloys in the Sn—In system, at constant temperature.

1, 150°; *2*, 175°; *3*, 200°; *4*, 240°; *5*, 270°; *6*, 300°; *7*, 350°; *8*, 400°.



The viscosity determinations [8] in the tin-indium system point to a maximum of the viscosity as well as of the activation free energy of viscous flow close to the composition 90 at. % Sn.

One may infer from the electrical conductivity and viscosity data, as well as from the results of the present paper on the thermoelectric power, that preferential interactions among tin and indium atoms are present in the liquid as the composition 90 at. % Sn.

The significance of this behavior of the alloy In+ 90 at. % Sn can be searched for in the interatomic forces which in solid state result in the peritectic compound, and in liquid state can lead to a short range order in the pre-freezing range. On this occasion we would like to advance the idea of the possibility to establish a correlation among certain properties of the metallic melts and the structures of the solid alloys, *not necessarily the equilibrium structures.*

It is normal to suppose that the factors which govern the gensis of the solid state structures in alloys (the energetic factor, the relative atomic size factor, the electronic concentrations and the shape of Brillouin zones) are still operating in liquid state, but in a different manner, corresponding to the structural features of the liquid, especially the lack of long range order packing restrictions. We suppose that the freedom of manifestation of the above mentioned factors in liquid state can result in well defined short range order structures, and that these structures may be correlated to the metastable solid structures obtained by "splat cooling".

By rapid solidification of the melt on strongly cooled metallic surfaces (at — 190°), the "splat-cooling" technique has succeeded [9] to attain solidification rates of the order 10^6-10^{8}°/sec., resulting in new metastable solid phases, unknown up to present. Since in such cooling conditions, the diffusion in the liquid during the solidification is kept to a minimum, we consider that these new structures provide additional possibilities to establish correlation between the short range order in the liquid and the solidification structures.

The metastable phases produced by splat cooling, if classified in groups with like cristallographic structures, appear in apparently quite different alloys. But a closer examination would show that they do appear for similar values of the mentioned factors e.g. the electronic concentration[10] (table 1). One may suppose that the manifestation of these factors in liquid state would determine definite short range order structures in the melt and that a correlation can be established between these structures and the occurence of the metastable structures produced by splat cooling.

In the Sn—In system studied here, the usual solidification of the melts of composition about 90 at. % Sn results in the appearance of an equilibrium phase cooled γ. It is interesting to mention that a phase with the same structure is produced by splat cooling in numerous alloy systems,[10] whose equilibrium diagram comprises no such a phase. In table 1 there are listed the metastable γ phases produced by splat cooling in a series of alloy systems with Sn; for comparison the equilibrium γ phase of the Sn—In system is included in the list. The structural similitude of all these γ phases, which all crystallize with a hexagonal structure, is obvious, Regularities can be established between their structural characteristics (lattice parameters, c/s ratio) and their electronic concentration. As we have already mentioned, the liquid Sn—In alloys having the composition of the γ phase, show some peculiarities in their properties. The thermoelectric power in liquid Sn—In alloys investigated in this paper, have also shown peculiar variations close to the composition of the γ phase.

---

[9] Pol Duwez, *Trans. ASM*, **60**, 607 (1967).

[10] R. H. Kane, B. C. Giessen and N. G. Grant, *Acta Met.*, **14** 605 (1966).

Table 1

Characteristics of the γ phases of the Sn alloy systems

Composition at. %	Electronic concentration electr. /atom	γ phase	Crystal system	Lattice parameters ratio c/a
Sn + 10 In	3.90	stable	hex.	0.931
Sn + 4 Ag	3.88	metastable	hex.	0.932
Sn + 50 Al	3.50	metastable	hex.	0.937
Sn + 8 Au	3.68	metastable	hex.	0.931
Sn + 15 Ca	3.70	metatable	hex.	0.948
Sn + 30 Cd	3.40	metstable	hex.	0.939
Sn + 35 Cu	3.30	metastable	hex.	0.933
Sn + 20 Ga	3.80	metastable	hex.	0.930
Sn + 15 Mg	3.70	metastable	hex.	0.945
Sn + 26 Pb	3.48	metastable	hex.	0.940
Sn + 8 Pd	3.84	metastable	hex.	0.927
Sn + 15 Zn	3.70	metastable	hex.	0.931

We do not intend to discuss now the manner in which the properties of the melts can be corroborated to the splat cooled metastable phases. We would like just to mention that to this purpose the γ phase of Sn—In system is to be taken in account as it has a structure identical to that of numerous metastable phases and observes the same conditions of electronic concentration valid for the splat cooled metastable phases.

Acknowledgments. This work was carried out in 1969 at the Institute of Physical Chemistry of the University of Pavia (Italy). The author wishes to express his sincere gratitude to Professor Mario Rolla for the hospitality in his institute and for his helpful advice and encouragement during the work. The author is also grateful to Professor Cesare Sinistri and Dr. Aldo Magistris for their interest in this work.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1069–1076 (1971)

THERMOCHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER. XVI*

QUELQUES PROBLÈMES CONCERNANT LE MÉCANISME D'ACTION DU GRADIENT DE TEMPÉRATURE EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

S. GOCAN, CECILIA CIUPALĂ-COSTEA, T. HODIŞAN et C. LITEANU

Chaire de Chimie analytique, Université « Babeş-Bolyai »,
Cluj, 11, str. Arány János

Reçu le 26 décembre 1970

On a étudié l'action du gradient de température sur l'évaporation de l'éluant et on a mesuré le volume d'éluant évaporé par suite de ce gradient. On a démontré que seulement une fraction du volume total, qui compense l'éluant évaporé, contribue au processus de partage chromatographique et donc à la modification des valeurs R_f.

L'action du gradient de température apparaît, comme nous l'avons déjà montré,[1-4] dans la modification du coefficient de partage et dans le volume d'éluant nécessaire pour compenser l'éluant évaporé et qui participe aux processus de partage chromatographique.

La valeur R_f en chromatographie sur papier à gradient de température est donnée par (1) :

$$(R_f)_{\text{gradt.}t} = \frac{1}{1+\alpha k}\cdot\frac{v+\Delta v}{v} = (R_f)_{\text{isoth}}\cdot\frac{v+\Delta v}{v} \qquad (1)$$

où α est le coefficient de partage, k est le rapport des sections des phases stationnaire et mobile, v est le volume d'éluant dans la colonne et Δv est le volume d'éluant compensant celui évaporé, volume qui participe aux processus de partage chromatographique.

---

* Note XV, *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **16**, 37 (1971).

[1] C. Liteanu et S. Gocan, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 3836.
[2] C. Liteanu et S. Gocan, *Talanta*, **17**, 1115 (1970).
[3] C. Liteanu, S. Gocan et T. Hodişan, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1751 (1970).
[4] C. Liteanu et S. Gocan, *Bull. Soc. chim. France*, **1970**, 4527.

La vitesse d'évaporation E_v est donnée par

$$E_v = K \frac{F - f}{H} S \tag{2}$$

où K est un coefficient de proportionnalité, S est la surface d'évaporation, F est la tension de la vapeur saturante pour la température t, f est la tension de la vapeur au-dessus du liquide et H est la pression atmosphérique dans la chambre chromatographique.

Le long de la colonne la température étant variable, la tension de la vapeur aussi sera variable, par suite, conformément à (2), la vitesse d'évaporation le long de la colonne décroît de la partie supérieure vers le bas, en atteignant la valeur zéro sur la surface de l'éluant.

Considérons une colonne chromatographique de longueur l et mettons pour les sections transversales (toutes égales) à différentes hauteurs : $S_0, S_1, S_2, \ldots, S_i, \ldots, S_n$. Supposons que S_0 corresponde à la ligne de départ, S_k au spot de la substance et S_n au front de l'éluant. Les volumes $v_{0,1}, v_{1,2}, \ldots, v_{i-1,i} \ldots v_{n-1,n}$ correspondent au volume d'éluant qui remplit la colonne entre les sections précisées par les indices. Mettons $v_0, v_1, v_2, \ldots v_i, \ldots, v_n$ pour les volumes d'éluant ayant traversé les sections correspondant aux indices pendant l'opération chromatographique. Ces volumes seront :

$$v_0$$

$$v_1 = v_0 - v_{0,1}$$

$$v_2 = v_0 - v_{0,1} - v_{1,2}$$

$$\vdots$$

$$v_i = v_0 - v_{0,1} - v_{1,2} - \ldots - v_{i-1,i}$$

$$v_n = v_0 - v_{0,1} - v_{1,2} - \cdots - v_{i-1,i} - \cdots - v_{n-1,n}$$

Il est évident que $v_n = 0$ et donc en milieu isotherme $v_0 = \sum_{i=1}^{i=n} v_{i-1,i}$ ou encore le volume d'éluant traversant la section S_0 (ligne de départ) est égal à la somme de tous les volumes remplissant la colonne.

En chromatographie à gradient de température, une quantité de l'éluant migrant s'évapore. Soit $\Delta v_{0,1}, \Delta v_{1,2}, \ldots, \Delta v_{i-1,i}, \ldots \Delta v_{n-1,n}$ le volume d'éluant qui s'évapore de la colonne chromatographique comprise entre deux sections consécutives. Les volumes d'éluant qui vont traverser les sections $S_0, S_1, S_2, \ldots, S_i, \ldots S_n$ seront :

$$v'_0$$

$$v'_1 = v'_0 - v_{0,1} - \Delta v_{0,1}$$

$$\vdots$$

$$v'_i = v'_0 - v_{0,1} - v_{1,2} - \ldots - v_{i-1,i} - \Delta v_{0,1} - \\ - \ldots - \Delta v_{i-1,i}$$

$$\vdots$$

$$v'_n = v'_0 - v_{0,1} - v_{1,2} - \ldots - v_{i-1,i} - \ldots - v_{n-1,n} - \\ - \Delta v_{0,1} - \Delta v_{1,2} - \ldots - \Delta v_{i-1,i} - \ldots - \Delta v_{n-1,n}.$$

On a toujours $v'_n = 0$ et donc :

$$v'_0 = \sum_{i=1}^{n} v_{i-1,i} + \sum_{i=1}^{n} \Delta v_{i-1,i}, \text{ ou } v'_0 = v_0 + \sum_{i=1}^{n} \Delta v_{i-1,i} \tag{3}$$

L'égalité $\sum_{i=1}^{n} \Delta v_{i-1,i} = \Delta v$ exprime le volume intégral d'éluant évaporé de toute la colonne pendant le processus chromatographique. Mais pas tout le volume compensant cette perte est passé par la section où se trouvent les spots des substances (et ne peut donc participer aux processus chromatographiques), mais seulement une fraction. Cette fraction représente le volume Δv qui a compensé les pertes par évaporation de l'éluant sur la colonne comprise entre la section transversale S_k qui passe par le spot de la substance respective et la section S_n qui passe par le front de l'éluant.

C'est donc ce seul volume Δv qui a pris part au processus de partage de la substance entre les deux phases, stationnaire et mobile.

La somme : $\sum_{i=1}^{n} \Delta v_{i-1,i}$ s'écrit sous la forme de deux sommes pour une seule substance ou de $(n+1)$ sommes pour n substances. Pour simplifier on envisage une seule substance et l'on a :

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta v_{i-1,i} = \sum_{i=1}^{k} \Delta v_{i-1,i} + \sum_{i=k}^{n} \Delta v_{i-1,i} \tag{4}$$

La dernière somme de l'expression (4) représente le volume Δv qui contribue, voir (1), à la croissance des valeurs R_f en gradient de température.

La relation (3) peut donc s'écrire :

$$v_0' = v_0 + \sum_{i=1}^{k} \Delta v_{i-1,i} + \Delta v \tag{5}$$

On remarque de la relation (5), qu'en chromatographie à gradient de température pour que l'éluant monte à la même hauteur qu'en milieu isotherme, il faut un volume supplémentaire égal à $\sum_{i=1}^{k} \Delta v_{i-1,i} + \Delta v$, ou encore, en gradient de température, les sections correspondantes seront traversées par une quantité plus grande d'éluant qu'en milieu isotherme, le surplus compensant, de manière évidente, les pertes par évaporation. Aux processus de partage chromatographique participe seulement le volume d'éluant Δv.

Nous avons mis le problème de mesurer intégralement la quantité d'éluant qui s'évapore pendant le processus chromatographique et se condense sur la surface à la plus basse température de la chambre.

A cette fin on a construit une nacelle cylindrique en verre avec une ouverture longitudinale large de 0,5 cm. A l'intérieur, on a fait circuler l'eau d'un thermostat par un serpentin en U. La partie supérieure de la chambre chromatographique a été maintenue à une température supérieure, au moyen d'un corp électrique de chauffage (la température étant réglée automatiquement [5]). On a créé ainsi un gradient de température le long de la colonne.

La quantité totale d'éluant évaporé a été déterminée en pesant le liquide de la nacelle avant et après l'opération chromatographique ; de la différence on doit retrancher la quantité de liquide qui imbibe le papier.

La figure 1 donne la quantité intégrale d'éluant évaporé, rapportée à la surface d'évaporation, en fonction de la durée de l'opération chromatographique. Nous avons travaillé avec du papier chromatographique Whatman n° 1, l'éluant étant le *n*-butanol saturé d'HCl 4 N et le gradient de température (50 — 20)/23 = 1,30°/cm.

Pour un certain gradient de température et d'éluant, le rapport, vitesse/surface d'évaporation, $E_v/S = K(F - f)/H$ est constant. La quantité d'éluant évaporé rapportée à la surface est fonction seulement de la durée du processus chromatographique, c'est-à-dire $\Delta V/S = E_v \cdot \tau/S$, ou encore $E_v/S = \Delta V/S\,\tau$ et représente la vitesse moyenne d'évaporation, par unité de surface, qui, évidemment est une constante. Ceci est confirmé de manière expérimentale, comme on le voit dans le tableau 1 et dans la figure 1, parce que la relation entre la quantité d'éluant évaporé rapportée à la surface $\Delta V/S$ et la durée du processus est linéaire.

---

[5] C. LITEANU et S. GOCAN, *Bull. Soc. chim. France*, **1969**, 1416.

Simultanément avec le mesurage du volume intégral d'éluant évaporé pendant le processus chromatographique en gradient on a

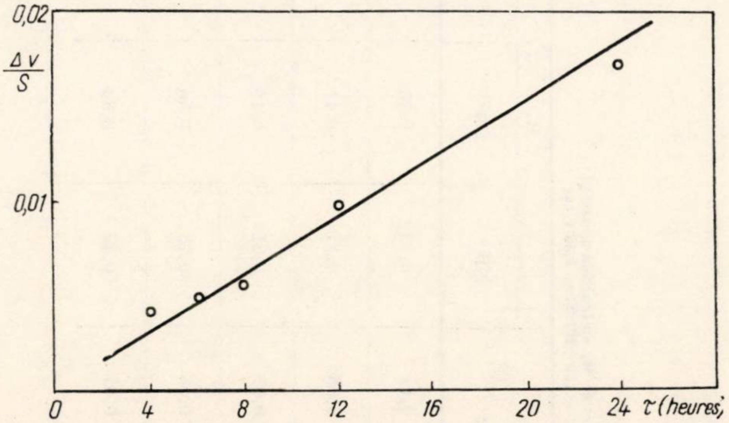


Fig. 1. — Quantité intégrale de l'éluant rapportée à la surface d'évaporation en fonction du temps.

effectué une étude de la variation des valeurs R_f en fonction du temps. Les résultats sont donnés dans la figure 2.

On remarque qu'en chromatographie à gradient de température, les valeurs R_f augmentent de manière continue avec la durée du développement. Ces résultats sont en accord avec les résultats cinétiques [6] qui démontrent que les valeurs $R_f = b\,(A\tau^{m-1} + B\tau^m)$, (où τ est le temps) sont fonction de la durée du développement. Ceci s'explique, comme il résulte de [1] par l'intermédiaire de α et Δv.[1,4]

En conditions isothermes, par différence d'avec la chromatographie à gradient de température, les valeurs R_f sont pratiquement indépendantes de la durée du processus chromatographique.[6] Ce fait est visible dans la figure 3.

En continuant, nous avons essayé de vérifier la relation (1) en calculant les valeurs R_f en gradient. En remplaçant Δv par le volume intégral ΔV, nous avons obtenu des valeurs plus grandes que celles expérimentales (fig. 2), ce qui confirme le fait que du volume donné par (4), seulement $\sum_{i=1}^{n} \Delta v_{i-1,i} = \Delta v$ participe à l'agrandissement des valeurs R_f en gradient. Le problème du mesurage de ce volume reste ouvert et sera repris dans une autre publication.

Le volume intégral de l'éluant qui s'évapore ΔV (fig. 1) augmente continuellement avec le temps de développement et Δv aussi, de sorte qu'à un certain moment on peut atteindre la valeur maximum $R_f = 1$,

---

[6] S. Gocan et C. Liteanu, *Bull. Soc. chim, France,* **1969**, 1409.

Tableau 1

Valeurs v, Δv de vitesse moyenne d'évaporation par unité de surface et de R_f en fonction du temps
Papier Whatman nº 1, éluant n-butanol saturé de HCl 4N, grad. $t = (50-20)/23 = 1{,}30$°C/cm

Nº crt.	τ (h)	v (cm^3)	ΔV (cm^3)	h_e (cm)	S (cm^2)	$\frac{\Delta V}{S}\cdot 10^2$	$\frac{V}{S\tau}\cdot 10^2$	R_f		
								Ni^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}
1	4	0,56	0,61	6,9	132	0,44	0,11	0,15	0,33	0,72
2	6	0,82	0,84	8,4	168	0,50	0,08	0,17	0,41	0,74
3	8	1,01	1,10	10,3	206	0,53	0,07	0,21	0,44	0,79
4	12	1,04	2,06	10,5	210	0,98	0,08	0,23	0,58	0,92
5	24	1,06	3,63	11,0	220	1,65	0,07	0,37	0,84	1,00

comme pour le Bi^{3+}, après 16 heures (fig. 2). Pendant le processus chromatographique a lieu aussi une déshomogénéisation de l'éluant[1] ce qui

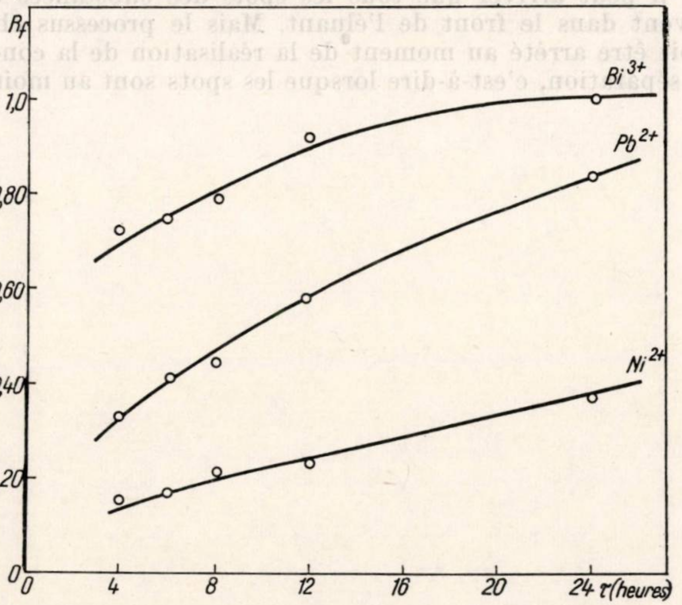


Fig. 2. — Variation des valeurs R_f en fonction du temps. Éluant *n*-butanol saturé de HCl 4N, papier Whatman n° 1, grad. t = 1,30°/cm.

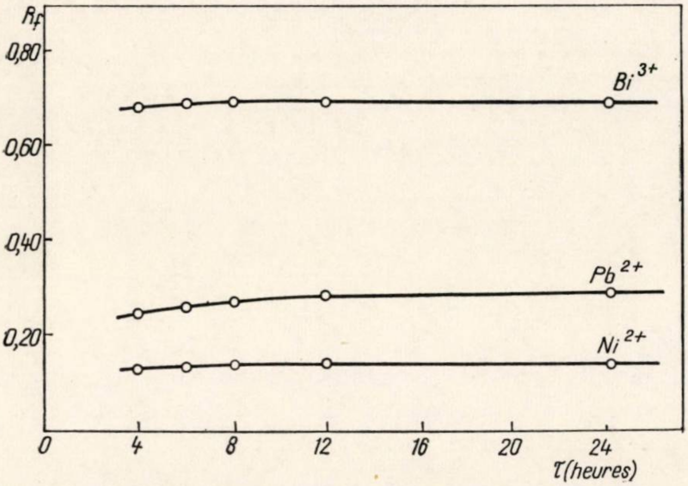


Fig. 3. — Variation des valeurs R_f en fonction du temps. Éluant *n*-butanol saturé de HCl 4N, papier Whatman n° 1, t = 20°.

constitue une autre source de modification d'α et par la suite de la valeur R_f.

Si le processus chromatographique continue pendant un temps très long, il peut arriver que tous les spots des substances du mélange se retrouvent dans le front de l'éluant. Mais le processus chromatographique doit être arrêté au moment de la réalisation de la condition de la meilleure séparation, c'est-à-dire lorsque les spots sont au moins tangents.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1077–1080 (1971)

ON THE REACTION MECHANISM AT GRISEOFULVIN COLORIMETRIC ASSAY WITH ISONICOTINIC ACID HYDRAZIDE

H. W. UNTERMAN and AL. DUCA

Polytechnic Institute, Jassy, Chair of Analytical Chemistry
Calea 23 August 11, Jassy, Romania

Received March 1, 1971

The reaction mechanism in the colorimetric assay method for griseofulvin with isonicotinic acid hydrazide was investigated. In the colour reaction, the 4′-carbonyl group of the griseofulvin molecule is involved. The influence of the 3′-position substituents, on the 4′-carbonyl group reactivity in the colour reaction with isonicotinic acid hydrazide is also discussed.

In a previous paper,[1] a colorimetric method for the assay of griseofulvin (I, R = H) was described. This method is based on the yellow-orange colour ($\lambda_{max} = 420$ nm), which develops on griseofulvin heating with isonicotinic acid hydrazide (INAH), in an alkaline medium. The same reagent was used for the ultraviolet determination (380 nm) of griseofulvin, in an acid medium.[2] In the mentioned works the question of the reaction mechanism was not investigated.

The aim of the present paper was to investigate the reaction mechanism in the colorimetric assay method of griseofulvin with INAH. Because INAH is known as a colour reagent for the Δ^4-3-ketosteroid determination,[3,4] in acid medium, we have directed our attention to the griseofulvin C ring. Otherwise, the reactions of the 4′-carbonyl group with any regeants (2,4-dinitrophenylhydrazine, thiosemicarbazide, semicarbazide, etc.) are well-known.[5,6]

RESULTS AND DISCUSSION

In order to verify if in the reaction with INAH the 4′-carbonyl group (conjugated with the ethylenic double bond) is really involved, we have investigated the behaviour of griseofulvin-derivatives in which the 4′-carbonyl group fails to appear, as in griseofulvol (II, R = H) and in the methyl ether (II, R = CH_3), or when it is present but not conjugated with an ethylenic double bond, as in griseofulvic acid (III).

---

[1] H. W. Unterman, *Rev. Chim.* (*Bucuresti*), **16**, 286 (1965).

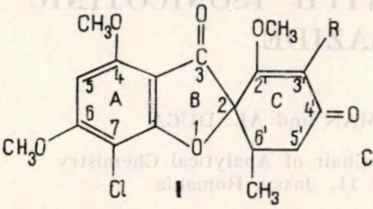
[2] J. F. Magalhaes, *Rev. Fac. Farm. Bioquim. S.Paulo*, **3**, 1 (1965).

[3] E. J. Umberger, *Analyt. Chem.*, **27**, 768 (1955).

[4] L. I. Kovalenko, *Farmatzia* (*USSR*), **16**, 51 (1967).

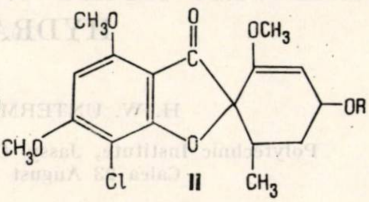
[5] A. E. Oxford, H. Raistrick and P. Simonart, *Biochem. J.*, **33**, 240 (1939).

[6] J. F. Grove, J. MacMillan, T. P. C. Mulholland and M. A. Thorold Rogers, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3948.



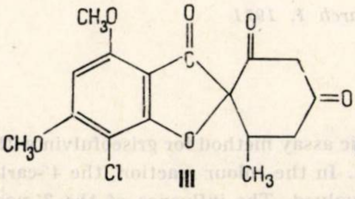
CH3O
O
C
OCH3
R
3
2′
3′
4′
=O
5
4
A
B
C
6
7
2
1
6′
5′
O
CH3O
Cl
CH3

I



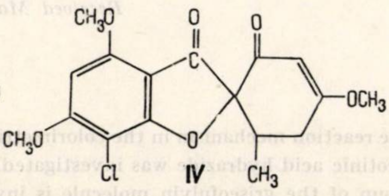
CH3O
O
C
OCH3
OR
O
CH3O
Cl
CH3

II



CH3O
O
C
O
=O
O
CH3O
Cl
CH3

III

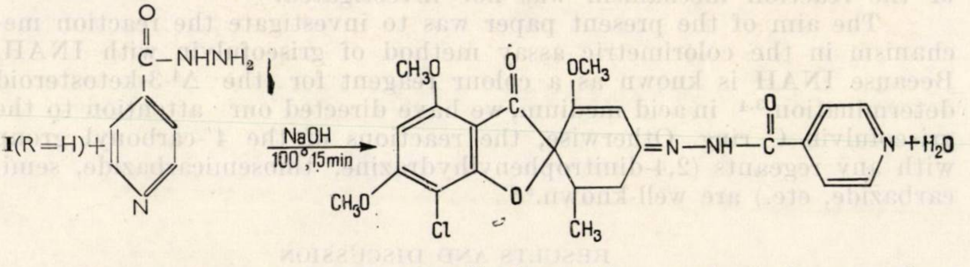


CH3O
O
C
O
OCH3
O
CH3O
Cl
CH3

IV

The above mentioned assumption was strengthened; the compounds II and III do not react with INAH. Isogriseofulvin (IV), having the 2′-keto group chemically unreactive (hindered),[6] does also not react with INAH. Besides, Umberger [3] mentioned that the saturated keto-steroids, or with the double bond in another position than in α, β, give no colour reaction with INAH.

Taking into consideration that the 3-ketone group (ring B) is also hindered and chemically unreactive in griseofulvin,[6] the following reaction mechanism is proposed for the colorimetric assay of griseofulvin with INAH:



I(R=H)+
O
C–NHNH2
N
NaOH
100°,15min
CH3O
O
C
OCH3
=N—NH—C
O
N
+H2O
O
CH3O
Cl
CH3

The attempt to isolate the final reaction product, in pure form failed. Furthermore, the difficulty to isolate, in pure form, griseofulvin-4′-carbonyl-derivatives was underlined by Grove and coworkers.[6] Umberger [3] encounters the same difficulty at the ketosteroids-isonicotinoyl hydrazones isolation.

It is known [7] that the condensation reactions of ketones, with C = N link formation, are developing after a scheme formally similar to that of aldolic or crotonic condensation, in acid-base catalysis. In this way may be explained the fact that the colour reaction with INAH develops in alkaline medium, according to the method published in,[1] as well as in acid medium, as by the method in.[2]

---

[7] C. D. Nenitzescu, "Chimia organică", Vol. 1, 6th edition, Editura didactică şi pedagogică, Bucharest, 1966. p. 665–668; Vol. 2, 1968, p. 134–137.

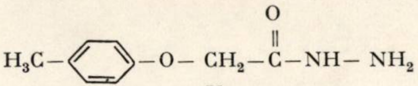
From the analytical standpoint, the above mentioned data show a significant conclusion : isogriseofulvin and griseofulvic acid (compounds that, as we recently established,[8] interfere in the colorimetric assay of griseofulvin by coupling with diazo-derivatives according to Mizsei and Szabo [9]) do not interfere in the colorimetric assay of griseofulvin with INAH.

The presence of a substituent in the 3′-position of the griseofulvin molecule (I), influenced the 4′-carbonyl group reactivity. In the assay method conditions, at equivalent concentrations, the absorbance of the solutions decreases gradually with the substituents volume :

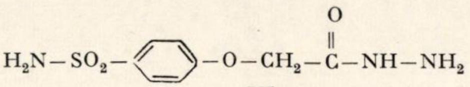
Substituent	*Absorbance*
R = H (griseofulvin)	0.516
R = CH_3 (3′-methylgriseofulvin)	0.382
R = $-CH_2-CH_3$ (3′-propylgriseofulvin)	0.223
R = $-CH_2-C_6H_5$ (3′-benzylgriseofulvin)	0.200

This is probably a steric retardation phenomenon, well known in the organic chemistry ; as the reaction mixture heating is increased from 15 minutes (at I, R = H), to 45 for (I, R = CH_3), 50 for (I, R = $-CH_2-CH_2-CH_3$) and 60 minutes for (I, R = $-CH_2-C_6H_5$) respectively, the same colours intensity develops.

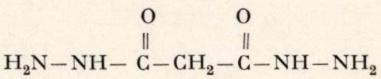
Intensely coloured products are obtained also with other hydrazides instead of INAH : *p*-methylphenoxyacetic acid hydrazide (V), or 4-sulphonamidophenoxyacetic acid hydrazide (VI). On adding these compounds (after their dissolution in sodium hydroxide solution) into an ethanolic griseofulvin solution, a deep yellow colour appears even at room temperature, after a few minutes. Deep yellow colours appear also when griseofulvin is heated with malonic acid hydrazide (VII) and teraphthalic acid hydrazide (VIII), in the presence of sodium hydroxide.



V

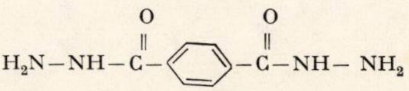


VI



$$H_2N-NH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NH-NH_2$$

VII



VIII

---

[8] H. W. Unterman and Al. Duca, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 000 (1971).
[9] A. Mizsei and A. Szabó, *Nature*, **196**, 1199 (1962).

EXPERIMENTAL

The colour reactions were performed as in the colorimetric assay method [1]: to 1 ml antibiotic solution C (50—250 μg compound), 1 ml aqueous solution 10% INAH and 0.25 ml NaOH 2N are added and heated at 100° for 15 minutes. The colours intensity was assayed with a FEK-M (U.S.S.R.) photoelectric colorimeter (blue filter, no 3; path length 10.070 mm).

Following substances have been used: griseofulvin (m.p. 220°) obtained by repeated recrystallization from benzene of the commercial product. Isonicotinic acid hydrazide Merck, m.p. 171°. The compounds II (R = H and CH_3) were kind gifts of dr. Levine S. G. (North Carolina State University, Raleigh, U.S.A.). Isogriseofulvin, as well as 3′-methyl, 3′-propyl and 3′-benzyl derivatives of griseofulvin were obtained by the kindness of Dr. Gregory G. I. (Glaxo Laboratories Ltd, Greenford, Middlesex, England). The hydrazides Vand VI, respectively VII and VIII, were kind gifts of Professor Botez Gh. (Polytechnic Institute, Jassy) and respectively Professor Budeanu Ctin ("Al. I. Cuza" University, Jassy).

CONCLUSIONS

The reaction mechanism of the colorimetric assay of griseofulvin with INAH was investigated. In the colour reaction the 4′-carbonyl conjugated with the ethylenic double bond, of griseofulvin molecule is involved.

Isogriseofulvin and griseofulvic acid do not interfere in the griseofulvin colorimetric assay with INAH.

The presence in the 3′-position (C ring) of a substituent exerts a steric retardation influence, in the colour reaction of griseofulvin with INAH.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1081–1089 (1971)

RECHERCHES DANS LE DOMAINE DES COPOLYMÈRES TERNAIRES. III*

LA COPOLYMÉRISATION DU SYSTÈME : ACRYLONITRILE-ACIDE MÉTHACRYLIQUE–MÉTHYLE MÉTHACRYLATE DANS DES SOLUTIONS CONCENTRÉES

CR. I. SIMIONESCU, N. ASANDEI et I. BENEDEK

Institut de Chimie Macromoléculaire « Petru Poni », 41A,
Aleea Gr. Ghica Vodă, Jassy

Reçu le 18 décembre 1970

Pour éviter le désavantage du processus de polymérisation en solution (poids moléculaire bas, contenu élevé de comonomère et longue durée de polymérisation), la polymérisation de l'acrylonitrile et la copolymérisation d'acrylonitrile avec le méthacrylate de méthyle et l'acide méthacrylique ont été effectuées dans des solutions concentrées de carbonate d'éthylène, le monomère principal étant préalablement polymérisé en bloc. On a employé un régime de solvant et de température variable dans la première période de polymérisation. On a réalisé de la sorte des conversions de 80–90%, des solutions concentrées de polymères et des poids moléculaires de $3-4.10^4$ dans une période de polymérisation de une à deux heures. La composition du copolymère a été réglée par la proportion initiale de monomère et aussi en changeant le moment d'introduction des comonomères. On a constaté la présence de l'effet gel et de réactions de transfert du solvant.

Les procédés de copolymérisation des monomères vinyliques dans des solvants organiques semblent avoir d'une façon générale un domaine d'utilisation limité, à cause de l'interférence des réactions conduisant à des polymères avec des masses moléculaires réduites, conversions limitées et concentrations des solutions polymériques inférieures. Malgré les désavantages présentés, on connaît des procédés industriels de copolymérisation dans des solvants différents de l'AN, en présence de proportions variables (5–15%) de comonomères avec des groupements polaires et écranés, dont la participation à la copolymérisation augmente l'affinité tinctoriale et la mobilité interne des chaînes[1-9]. Parmi les solvants préconisés comme milieu de réaction dans la synthèse et le filage des polymères il s'avérait dès lors intéressant d'utiliser le carbonate d'éthylèneglycol (CEG) dont l'application dans les procédés technologiques permet l'obtention de matériaux fibreux avec des caractéristiques supérieures.

---

* IIe Partie N. Asandei, A. Liga et A. Biro, *European Polymer J.*, à paraître.

* Les abréviations suivantes seront utilisées. AN pour l'acrylonitrile, AM pour l'acide méthacrylique, MMA pour le méthyle méthacrylate.

Compte tenu que les désavantages du processus homogène de la polymérisation peuvent être attribués partiellement à la dilution augmentée du système, dans ce travail nous nous attacherons d'examiner la possibilité d'un processus applicable à l'échelle industrielle (conduisant à des solutions de polymères filables, avec des conversions augmentées) en réalisant un processus de polymérisation des monomères acrylonitrile, acide méthacrylique, méthyle méthacrylate (AN—AM—MMA) dans des solutions concentrées de CEG.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La polymérisation d'AN avec les comonomères a été réalisée dans le milieu de CEG à l'aide du peroxyde de lauroyle, comme initiateur. La concentration en polymère dans les solutions a été maintenue entre 12—27 %, dans les conditions de la modification programmée du rapport monomère/polymère/solvant, par l'addition en étapes du solvant, en fonction de la température, dans le système de réaction. On a utilisé le rapport monomère AN : AM : MMA = 0,8 : 0,1 : 0,1 (rapp. mol.) et une quantité maximum de 3 % d'initiateur.

Les essais ont été réalisés dans une installation permettant l'introduction programmée du CEG fondu, maintenu à la température du système. La température du palier a été précédeé par un régime de température non stationnaire (contrôlé) dans l'intervalle de 45 à 90°, afin de faciliter la manipulation des monomères, et d'assurer la concentration maximum des monomères en phase liquide.

Nous nous sommes attachés dans la première partie à la détermination des paramètres de la polymérisation de l'AN dans des solutions concentrées (20—27 %). Les résultats obtenus nous conduisent dans la deuxième partie à aborder la discussion de la copolymérisation ternaire dans des conditions identiques.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La diminution de la concentration du solvant dans le milieu de réaction est un processus insuffisamment étudié et élucidé, présentant le désavantage d'un système métastable, avec la formation des solutions

---

[1] V. Groebe, H. Reichert et W. Makschin, *Faserforsch. u. Textiltech.*, **15**, 463 (1964).

[2] Toyo Rayon, Co. Ltd., Pat. Br. 981678, 1965; *Chem. Abstr.*, **63**, 1953 c.

[3] Eastman Kodak, Co. Ltd. Pat. Fr. 1394374, 1965; *Chem. Abstr.*, **64**, 2235f.

[4] V. Groebe et W. Zibell, Pat. DDR 52764, 1966; *Chem. Abstr.*, **67**, 12437r.

[5] E. V. Kuznetsov, A. A. Muslinkin et M. S. Lenin, Pat U.R.S.S. 172992, 1965, *Chem. Abstr.*, **64**, 2195d.

[6] Shouji Iwatsuki et Yuya Yamashita, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 1138 (1965); *Chem. Abstr.* **62**, 5343b; **64**, 8135d.

[7] Japan Exlan Co. Ltd., Pat. Br. 1023901, 1965; *Chem. Abstr.* **64**, 19823b.

[8] V. D. Enaliev, Yu. S. Zaitsev, E. V. Drob et L. I. Trokai, *Plast. Massy*, **2**, 6 (1967).

[9] Imperial Chemical Industries Ltd., Pat. Neth. 6508167 (1965), *Chem. Abstr.*, **64**, 17742c.

saturées du polymère. D'un part le contrôle incorrect d'introduction programmée du solvant et de la température peut provoquer la précipitation du polymère, avec la séparation du système en phases hétérogènes (avec toute la complexité du système en phase hétérogène), d'autre part la dilution accidentelle du système s'accompagne d'une très forte diminution du rendement en polymère.

Si l'on additionne dans le système les trois monomères ensemble, au commencement du processus,[10] on obtient des polymères renfermant des proportions élevées d'AM et de MMA (20%), et également la copolymérisation s'accompagne de la diminution du rendement en polymère. D'autres chercheurs sont arrivés d'une façon indépendante à des conclusions identiques aux nôtre.[11,12] Il faut remarquer l'augmentation rapide de la conversion, dans le cas d'une prépolymérisation en masse, suivie de l'addition en étape du solvant. Si l'on procède à la réalisation de la copolymérisation dans des solutions concentrées, le rendement augmente, mais le contenu d'AM demeure très élevé (figure 1).

Ainsi, pour la réalisation des copolymères renfermant des proportions convenables d'AN, avec des conversions élevées il faut effectuer une homopolymérisation-prépolymérisation dans des solutions très concentrées du monomère principal (AN).

En première étape se déroule la prépolymérisation en masse (100% AN), suivie par préhomopolymérisation dans des solutions concentrées de l'AN et par addition programmée des autres monomères et du solvant.

Les résultats de nos différents essais consignés dans les figures 2—3 requièrent quelques commentaires.

On peut observer que dans le système de réaction actionnent parallèlement deux paramètres : la température et le solvant. Dans le cas d'un régime retardé de la température la réalisation d'une même conversion nécessite un intervalle de temps plus long (fig. 3, courbe *4*). Afin d'élucider les conditions d'optimisation du rendement en PAN, on a étudié la variation de la conversion en fonction du rapport température-solvant, respectivement en fonction de la température. On a établi ainsi l'invariance de température-solvant, qui doit être respectée pour réaliser des valeurs maximales de la conversion (fig. 4).

Après la réalisation du rapport optimal température/solvant (à 20—25 minutes du commencement de la réaction c'est le moment d'un rendement marqué, point d'inflexion de la courbe de la conversion), on peut observer que le développement du processus ne respecte pas dans la même mesure la nécessité d'un rapport constant température/solvant. Parallèlement à l'augmentation de la température (jusqu'à 90°) la conversion augmente (en réalisant des valeurs d'ordre de 80%) sans la nécessité d'additionner du solvant.

---

[10] E. Sandor, *Mater. Plast*, **2**, 358 (1965).

[11] L. Alexandru, L. Dascălu, M. Coman, I. Cristescu, I. Balint et T. Rizescu, *Mater. Plast.*, **2**, 14 (1965).

[12] Cr. I. Simionescu, N. Asandei et A. Liga, *Makromol. Chem.*, **110**, 278 (1967).

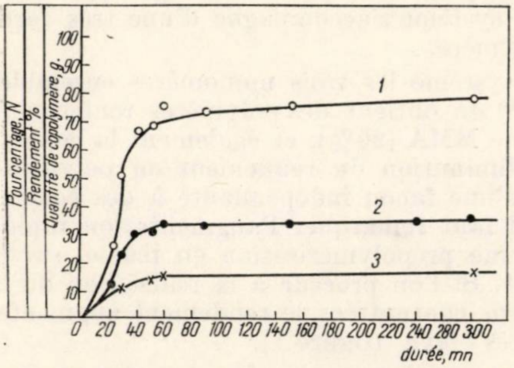


Fig. 1. — Variation du rendement en copolymère (*1*, rendement ; *2*, quantité du copolymère ; *3*, pourcentage N_2) et de la composition du copolymère en fonction de la durée du processus.

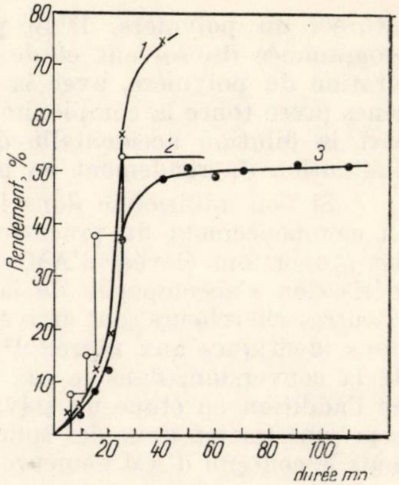


Fig. 2. — Variation du rendement en PAN (*1*, rendement ; *2*, solvant ml ; *3*, quantité du polymère), en fonction de la durée du processus.

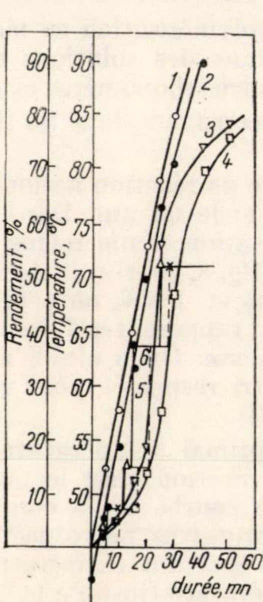


Fig. 3. — Variation du rendement en PAN en fonction de la durée du processus (*1*, *2*, température ; *3*, *4*, rendement ; *5*, *6*, solvant ml), à différentes vitesses d'augmentation de la température.

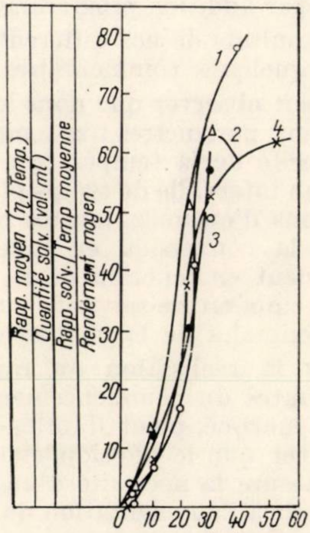


Fig. 4. — Variation du rendement en PAN (*1*, rendement moyen) et du rapport rendement (n)/température (courbe *3*), en fonction du rapport moyen optimal solvant/température (courbe *2*), de la quantité du solvant (courbe *4*) et de la durée du processus.

Ce comportement peut être expliqué, en première approximation, en supposant qu'après la réalisation du point d'inflexion, correspondant à un rapport optimal température/solvant, la solvatation semble avoir une importance réduite par rapport aux effets thermiques qui se conjuguent avec les modifications structurales, se déroulant dans le système jusqu'à la réalisation d'une conversion optimale dans une durée de l'ordre de 40 minutes.

L'augmentation du rendement ne s'accompagne pas de la modification des masses moléculaires qui sont de l'ordre de $35-40.10^3$.

Si l'on examine la cinétique de la polymérisation d'AN dans les solutions concentrées on peut observer que le processus se déroule en temps, suivant trois étapes distinctes, délimitées par des pentes différentes sur la courbe expérimentale rendement/température / temps (fig. 5). La première partie de la courbe caractérise le processus d'induction. La partie moyenne dans le voisinage du point d'inflexion illustre la dépendance de la conversion du rapport solvant/température. Dans la première période se déroule la polymérisation en masse de l'AN. Il vient de suivre à une durée d'ordre de 6 minutes l'introduction en étapes du solvant avec la formation d'une solution — suspension polymérique. Au point ,,C'' de la courbe, à une durée d'ordre de 25 minutes on introduit une quantité relativement augmentée du solvant, en déterminant l'homogénéisation du système, avec une viscosité augmentée. Dans ce moment le rendement est de l'ordre de 50—60%. La prolongation de la durée du processus jusqu'à 40 minutes n'apporte qu'une très faible augmentation du rendement (jusqu'à 75%). La courbe de la conversion s'aplatit au fur et à mesure que le processus se déroule.

D'autre part on peut observer que la pente de la courbe de conversion pour des solutions concentrées d'AN au voisinage de la conversion maximum est d'ordre de la pente de la polymérisation en masse (courbe 2, fig. 5) mais très différente de la pente des courbes de polymérisation en solution (fig. 5, courbe *3*). On saurait admettre que le point ,,C'' de la courbe de conversion (fig. 5) aurait permis la solvatation maximale des réactants et l'homogénéisation du système. Dans les mêmes conditions les réactions du transfert de chaînes peuvent être assez importantes.

Nous avons tenté de mettre à profit les observations effectuées dans le cas de l'homopolymérisation de l'AN, dans des solutions concentrées, également pour le système ternaire de copolymérisation : AN—AM—MMA.

Dans le cas de la copolymérisation on peut remarquer un déplacement de la courbe de solvatation en temps. Il faut donc admettre que la copolymérisation en masse ou dans des solutions concentrées se déroule dans un intervalle plus large par rapport à l'homopolymérisation de l'AN (fig. 6, courbe 1).

Ce comportement suggère l'augmentation de la solubilité du système dans le cas de la copolymérisation, accompagnée par une diminution de la vitesse de réaction. Pour ce cas peut être observée la forte tendance à l'aplatissement de la courbe de conversion à des concentrations plus élevées de copolymères en solution (22 g de polymère/9 g de solvant). Cette allure particulière pourrait faire songer à la présence des fortes réactions de transfert de chaînes au voisinage du point d'inflexion (la conversion est d'ordre de 45 — 50 %) même si la concentration réduite du solvant va à l'encontre de ces réactions.

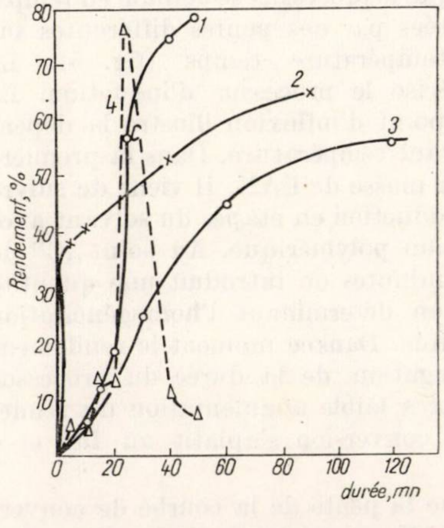


Fig. 5. — Variation du rendement en PAN pour les processus se déroulant en solution concentrée (courbe *1*), en masse (courbe *2*) et en solution (courbe *3*) ; (courbe *4* d*v*/d*t*).

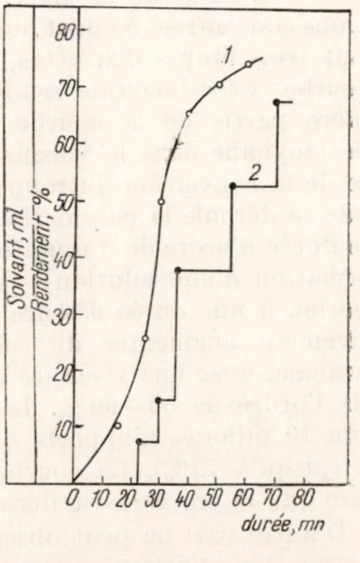


Fig. 6. Variation du rendement en copolymère (*1*, rendement, *2*, solvant), en fonction de la durée du processus.

On ne saurait cependant exclure a priori la possibilité d'un transfert produit par la décomposition accentuée de l'initiateur. Pourtant le point d'inflexion est situé à des températures plus élevées que la température de décomposition (65°) de l'initiateur. D'autre part si l'on admet le rôle déterminant de la décomposition d'initiateur sur la continuation de la copolymérisation et si l'on essaye d'introduire les comonomères sur l'homopolymère en croissance (PAN) à des intervalles réduits de temps (avant le point critique de la décomposition d'initiateur), la réaction escomptée n'a pas lieu. On ne peut pas observer l'augmentation hypothétique du rendement sous l'influence des espèces actives de l'initiateur décomposé à des températures plus élevées que 65° (fig. 7).

Ces résultats montrent que cette hypothèse quelque peu exagérée ne se justifie pas.

Il ressort que du moment de l'addition des autres deux monomères la courbe du rendement s'applatit, phénomène que pourrait être dû à l'augmentation de l'effet de dissolution du solvant sous l'influence des deux comonomères, effet accompagné d'un transfert des chaînes (fig. 7, courbe *1*). Afin de vérifier l'influence de l'excès d'initiateur sur l'aplatissement de la courbe de conversion, nous avons effectué également des copolymérisations avec des quantités réduites de l'initiateur (0,2%).

L'allure particulière des courbes démontre (fig. 7) clairement la diminution du rendement. On constate également que l'addition des comonomères s'accompagne du même effet constaté dans le cas d'un excès d'initiateur (fig. 7, courbe *1*).

L'addition d'AM et de MMA au PAN en croissance à une durée de 25 minutes du commencement du processus permet l'obtention d'un copolymère possédant finalement à 270 minutes un contenu d'azote de l'ordre de 16%, respectivement un contenu de PAN de l'ordre de 60%.

Ceci vient confirmer de nouveau l'hypothèse selon laquelle pour la réalisation d'un rapport convenable des monomères dans le polymère il faut utiliser un système de copolymérisation permettant dans la première étape l'homopolymérisation partielle de l'AN (dans des solutions concentrées de 20 à 25%), suivie par l'addition des autres monomères à des intervalles réduits jusqu'à 60 minutes, accompagnée par l'addition programmée du solvant (fig. 8).

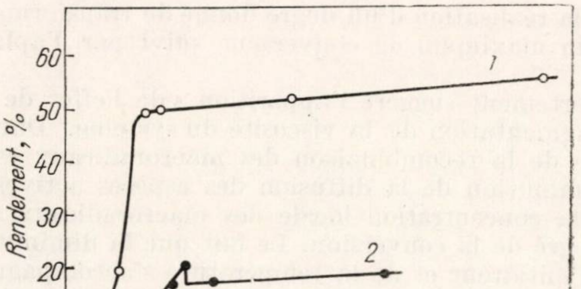


Fig. 7. — Variation du rendement en copolymère en fonction de la durée du processus, du moment d'introduction des comonomères, et de la quantité d'initiateur utilisée (courbe *1*, initiateur 3%, après 25 mn on additionne les deux comonomères) ; (courbe *2*, initiateur 0,2%, après 46 mn on additionne les comonomères).

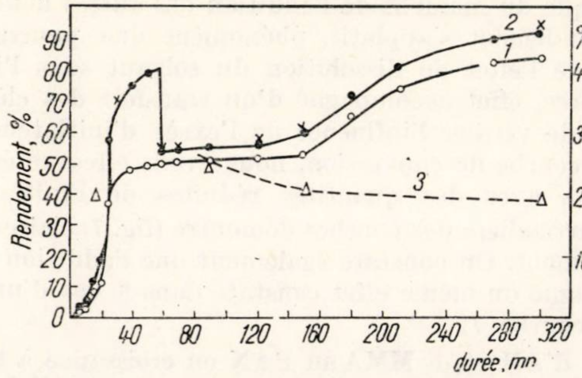


Fig. 8. — Variation du rendement en copolymère (*1*, quantité du copolymère ; *2*, rendement) et de la composition du copolymère (pourcentage N_2 correspondant au contenu d'AN de: 96,50 ; 74, 10 ; 70,00 ; AMA 2,22 ; 13, 80 ; 14,00 ; et MMA : 1,27 ; 12,40 ; 15,90 ; à 90, 150, 300 minutes) (courbe *3*, pourcentage N_2), en fonction de la durée du processus.

CONCLUSIONS

Les processus se déroulant dans des systèmes concentrés de polymérisation et de copolymérisation en milieu de CEG présentent des analogies avec le développement des réactions dans les gels. Les diagrammes présentés nous montrent l'augmentation accentuée de la vitesse de réaction après la réalisation d'un degré donné de transformation. On peut ainsi réaliser un maximum de conversion suivi par l'aplatissement des courbes.

Ce comportement suggère l'apparition « de l'effet de gel » dans les conditions d'augmentation de la viscosité du système. Dans telles conditions la vitesse de la recombinaison des macroradicaux est diminuée, à cause de la diminution de la diffusion des espèces actives, et par suite d'élévation de la concentration locale des macroradicaux augmente très fortement le degré de la conversion. Le fait que la diminution de la concentration de l'initiateur et de la température s'accompagne d'une diminution du degré critique de transformation (degré caractérisé par l'augmentation rapide de la conversion) témoigne également en faveur de l'effet de gel (fig. 8, courbe *2*).

D'autre part, la cinétique du processus met en évidence l'influence négative de la solvatation sur la conversion. Les résultats témoignent en faveur de l'hypothèse des réactions de transfert par le solvant, ou de l'existence des réactions de terminaison par radicaux libres. L'absence d'initiateur dans les spectres IR, et également le fait que pour des conversions élevées il y a besoin des quantités augmentées d'initiateur (avec radical alcoyle non stabilisé), et enfin l'allure particulière des courbes de conversion en présence des quantités réduites du solvant vont nous permettre de supposer l'existence des réactions de transfert par le solvant. Même si la nature exacte du mécanisme de réaction ne peut être élucidée par ces investigations de polymérisation dans des solutions concentrées, nos résultats suggèrent les conclusions suivantes :

1. On peut obtenir des conversions élevées (90%) dans une durée de la réaction de l'ordre de 1—2 heures.
2. Les processus conduisent à des solutions concentrées (20—25%).
3. Par rapport aux procédés classiques de polymérisation en solution, les réactions dans les solutions concentrées permettent l'obtention des masses moléculaires convenables de l'ordre $3-4.10^4$.
4. Le réglage de la composition du copolymère peut être réalisé aisément par la modification du rapport des monomères et du moment d'introduction des monomères dans le système.

D'autre part il convient de remarquer l'existence de difficultés en ce qui concerne le transfert de la chaleur et l'obligation de respecter le graphique de la solvatation-température. Il est probable que la polydispersité accentuée des produits (possible dans les conditions des réactions en étapes) provoque des difficultés dans le filage des fibres.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1091–1093 (1971)

L'INFLUENCE DES OXYDES DE COBALT ET DE NICKEL SUR LA COLORATION ET SUR LES PROPRIÉTÉS DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE

I. TEOREANU, MARIANA ENCULESCU et T. ROŞESCU
Chaire de Technologie des Silicates et des Composés Oxydiques
Institut Polytechnique, Bucarest

Reçu le 25 janvier 1971

Dans le présent ouvrage on examine l'influence des oxydes de cobalt et de nickel sur la coloration et les propriétés physiques et mécaniques de l'aluminate monocalcique. La capacité de coloration dépend de la nature de l'ion chromophore, de la valence, de la coordination et de sa solubilisation dans du $CaO.Al_2O_3$. En conformité avec ce fait et en concordance avec des raisons d'ordre théorique, Co_3O_4 fait preuve d'une capacité de coloration plus grande que le NiO. La manière de refroidir et la nature de l'oxyde colorant manifestent une influence importante sur la texture de l'aluminate monocalcique synthétisé et entraînent des conséquences concernant les résistances mécaniques de celui-ci.

Pour connaître le mécanisme et les possibilités d'obtenir les clinkers colorés de ciment alumineux il est particulièrement intéressant d'étudier le comportement de l'aluminate monocalcique par rapport aux oxydes colorants introduits dans le mélange de synthèse.

On sait que l'aluminate monocalcique forme, entre certaines limites, des solutions solides avec les oxydes colorants ou avec leurs combinaisons. Ainsi, dans certains travaux [1...3] est mise en évidence la solubilisation de l'oxyde ferrique dans du $CaO.Al_2O_3$ synthétisé comme tel ou existant dans le ciment alumineux ; en partant des informations existantes, la limite de solubilisation du fer ferrique dépasse 4%.

On a cité, également, la formation de solutions solides entre le $CaO.Al_2O_3$ et le $CaO.Fe_2O_3$[4...6]. Des complexes de relations d'isomorphie sont mis aussi en évidence dans le système $CaO.Al_2O_3-CaO.Cr_2O_3$[4,5,7]

---

[1] M. Jeanne, *Rev. Matériaux Construction*, **629**, 53 (1968).

[2] T. D. Robbson, "High Alumina Cements and Concrets". Wiley and Sons, New York, 1962.

[3] H. F. W. Taylor, "The Chemistry of Cements", vol. 2, Academic Press, Londres—New York, 1964, p. 14.

[4] E. M. Levin, T. D. Robbins et H. Mc. Murdie, "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1964.

[5] N. A. Toropov, Khimia tzementov », Izd. Lit. Stroit. Mat., Moscou, 1956, p. 248.

[6] L. Revay, *Epitöanyag*, **20**, 106 (1968).

[7] W. F. Ford et W. J. Rees, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **57**, 237 (1958).

Dans le présent ouvrage a été étudiée l'influence des oxydes de cobalt et nickel sur la coloration et sur les propriétés physiques et mécaniques de l'aluminate monocalcique, utilisant des taux d'oxydes colorants compris entre 0,2 et 2%.

La synthèse a été réalisée en utilisant du carbonate de calcium pur, ainsi que de l'oxyde d'aluminium et des oxydes colorants pur.

Pour comparer, le refroidissement de l'aluminate monocalcique synthétisé a été effectué autant d'une façon lente (au four), que d'une façon rapide, dans l'eau.

La synthèse a été vérifiée par des déterminations röntgénographiques et d'oxyde de calcium libre. L'oxyde de calcium libre a oscillé entre 0,03% et 1,23%.

L'examen röntgénographique a signalé, à côté du $CaO.Al_2O_3$, la présence du $12\,CaO.7Al_2O_3$ et du $CaO.2Al_2O_3$, dans des quantités d'autant moins importantes que la teneur en oxydes colorants était plus forte ; il s'agit, à ce qu'il paraît, d'une augmentation de la stabilité du $CaO.Al_2O_3$ synthétisé en présence des oxydes de nickel et de cobalt.

Les microphotographies effectuées (figures 1 ; 2 ; 3) avec ou sans oxydes colorants indiquent des modifications dans la morphologie du $CaO.Al_2O_3$. Il semble que la structure maclée, dont les cristaux ont des contours nets et sont bien développés, influence d'une façon positive les propriétés de résistance mécanique de l'aluminate monocalcique obtenu. Les résistances mécaniques sont rendues dans les tableaux 1 et 2.

Une constatation dont on doit souligner l'intérêt est celle de la présence, du point de vue des résistances mécaniques, surtout dans les éprouvettes à oxydes de cobalt, d'une influence de l'addition de l'oxyde colorant qui diffère selon la modalité de refroidissement. Cette constatation doit être mise en rapport avec l'effet que les oxydes utilisés ont sur la structure et sur la composition de phase du liant synthétisé.

Tableau 1

Résistances mécaniques (kgf/cm²) sur des microéprouvettes Kühl

Composé obtenu (par refroidissement rapide)	1 jour		3 jours		7 jours		28 jours	
	R_c kgf/cm²	R_t kgf/cm²	R_c kgf/cm²	R_t kgf/cm²	R_c kgf/cm²	R_t kgf/cm²	R_c kgf/cm²	R_t kgf/cm²
CA	25,0	2,3	37,5	3,9	60,5	4,8	101,5	7,4
CA + 0,2% NiO	39,0	3,5	41,0	5,2	73,5	7,4	96,0	8,0
CA + 0,4% NiO	44,0	3,6	52,0	4,5	92,0	5,4	119,5	8,8
CA + 0,8% NiO	27,0	4,1	46,0	5,6	115,5	6,6	122,5	7,1
CA + 2%NiO	27,0	3,8	41,5	4,7	86,0	6,5	98,0	11,1
CA + 0,2% Co_3O_4	16,8	1,5	28,5	1,8	49,5	3,7	52,5	7,0
CA + 0,4% Co_3O_4	18,0	1,9	34,0	2,0	46,0	3,8	50,0	6,6
CA + 0,8% Co_3O_4	18,0	2,6	35,0	3,5	57,0	4,5	67,0	6,4
CA + 2% Co_3O_4	13,0	1,2	38,0	2,6	57,0	3,2	62,0	3,8

La coloration de l'aluminate monocalcique dépend de la nature de l'ion chromophore, de sa valence, de sa coordination et de sa solubilisation dans du $CaO.Al_2O_3$.

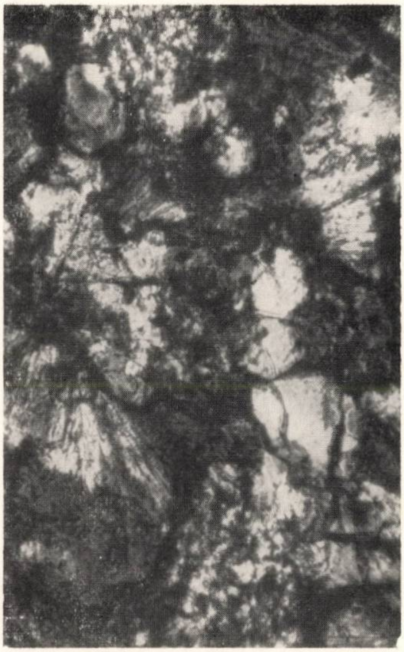


Fig. 1. — Microphotographie de l'aluminate monocalcique refroidi rapidement. Section mince. Nicols croisés. 20 × 15.

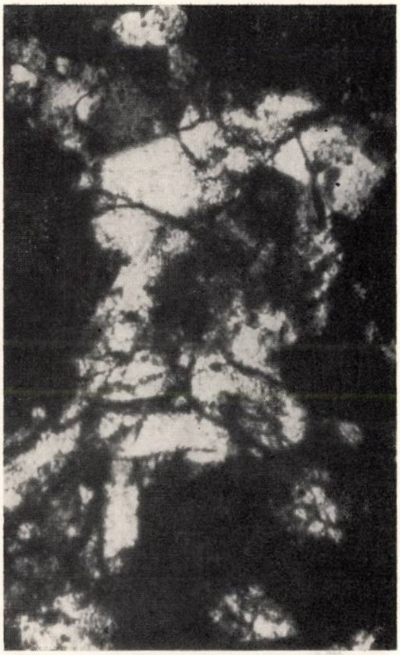


Fig. 2. — Microphotographie de l'aluminate monocalcique + 0,8 % NiO refroidi rapidement. Section mince. Nicols croisés. 20 × 15.

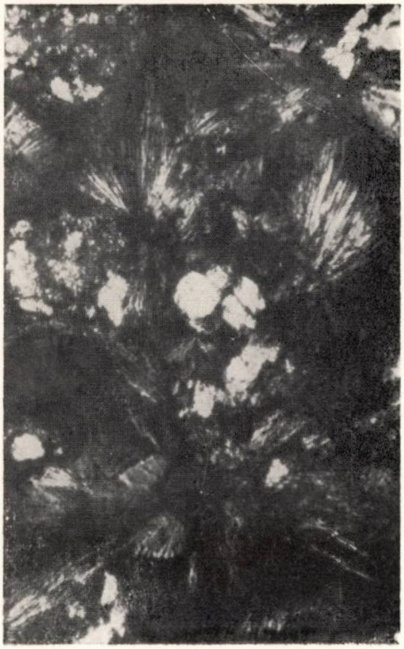


Fig. 3. — Microphotographie de l'aluminate monocalcique + 0,8 % Co_3O_4 refroidi rapidement. Section mince. Nicols croisés. 20 × 15.

Tableau 2

Résistances mécaniques (kgf/cm^2) sur des microéprouvettes Kühl

Composé obtenu (par refroidissement lent)	1 jour		3 jours		7 jours		28 jours	
	R_c kgf/cm^2	R_t kgf/cm^2	R_c kgf/cm^2	R_t kgf/cm^2	R_c kgf/cm^2	R_t kgf/cm^2	R_c kgf/cm^2	R_t kgf/cm^2
CA	28,0	3,0	36,0	3,4	42,5	5,4	63,0	6,6
CA + 0,2% NiO	44,0	7,0	113,0	8,0	120,0	8,8	125,5	16,4
CA + 0,4% NiO	41,0	4,9	75,0	13,0	88,0	14,3	90,5	15,0
CA + 0,8% NiO	97,5	7,7	119,5	11,4	131,0	12,2	138,5	12,3
CA + 2% NiO	75,0	7,6	135,0	11,2	137,0	12,0	147,0	13,0
CA + 0,2% Co_3O_4	54,0	6,3	140,5	10,6	141,0	10,8	143,5	13,4
CA + 0,4% Co_3O_4	104,0	10,5	108,0	12,1	117,0	12,6	147,0	13,3
CA + 0,8% Co_3O_4	97,5	7,7	123,5	14,4	137,0	14,5	161,5	15,5
CA + 2% Co_3O_4	108,0	9,6	155,0	11,7	159,0	12,2	161,5	12,5

En tenant compte des faits cités dans un ouvrage antérieur,[8] l'oxyde de Co_3O_4 devrait présenter une capacité colorante plus grande que celle du NiO. Ceci vient d'être confirmé expérimentalement par des déterminations des coefficients de réflexion (figures 4, 5).

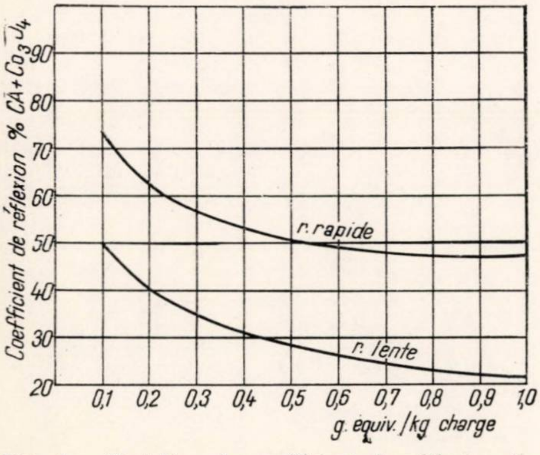


Fig. 4. — Variation du coefficient de réflexion de l'aluminate monocalcique avec la teneur en NiO.

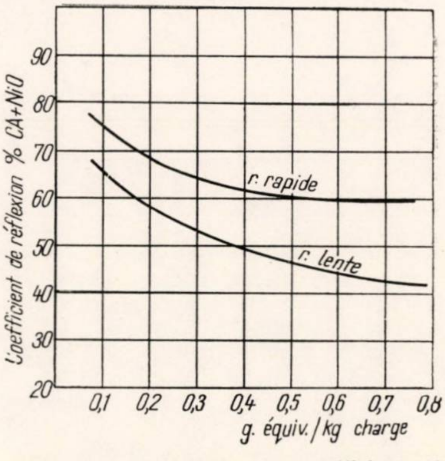


Fig. 5. — Variation du coefficient de réflexion de l'aluminate monocalcique avec la teneur en Co_3O_4.

---

[8] I. Teoreanu, M. Enculescu et I. Gheorghe, *Rev. Matériaux Construction*, **655**, 103 (1970).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1095–1098 (1971)

DERIVATIVES OF 2-BIPHENYLCARBOXYLIC ACID *

ALEXANDRU T. BALABAN

Institute of Atomic Physics, P.O.B. 35, Bucharest, Romania

and ALAN M. DUFFIELD

Departments of Chemistry and Genetics, Stanford University, California, U.S.A.

Received December 3, 1970

2-Biphenylcarboxylic acid anhydride (IV) was obtained as a by-product in the preparation of the corresponding acid chloride (II), and identified by means of its reactions, IR, NMR and mass spectra. From it, several substituted hydrazides (VI) were prepared.

Several years ago it was unsuccessfully attempted[1] to prepare tribenzotropone by Scholl dehydrocondensation[2] of 2-biphenylyl phenyl ketone.[3,4] This ketone was prepared[1] from 2-biphenylcarbonyl chloride (II) and diphenylcadmium. In the preparation of II from the corresponding 2-biphenylcarboxylic acid (I) and thionyl chloride, according to the reaction conditions, several products were obtained : the acid chloride (II), fluorenone (III), and the higher-boiling crystalline colourless anhydride (IV) which had not been previously reported in the literature.

To prevent the formation of fluorenone by intramolecular cyclization of II,[5] the best procedure was to effect the reaction between I and thionyl chloride in the presence of pyridine, and to use II without distillation. In this case the yield of II was nearly quantitative.

---

* Dedicated to the memory of Costin D. Nenitzescu, under whose guidance this work was initiated.

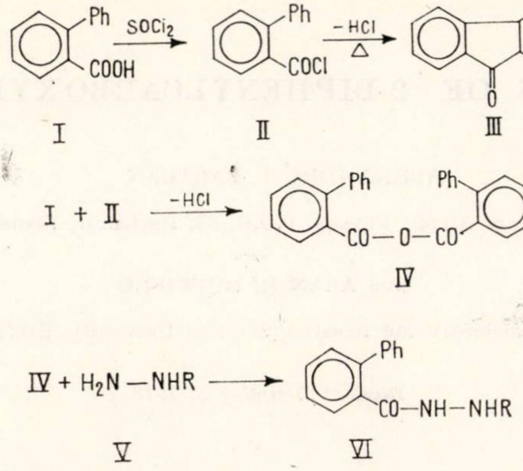
[1] A. T. Balaban, Ph. D. Thesis, Polytechnic Institute, Bucharest, 1959.

[2] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, in "Friedel-Crafts and Related Reactions" (G. A. Olah, editor), vol. 2, p. 979. Wiley, New York, 1964.

[3] W. Schlenk and E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **464**, 22 (1928).

[4] R. G. Clarkson and M. Gomberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 2881 (1930) ; E. Bergmann and A. Bondi, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 1455 (1931) ; H. Hatt, A. Pilgrim and E. Stephenson, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 478.

[5] F. Bell, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 3247.


Ph
SOCl2
COOH
I
Ph
COCl
II
- HCl
Δ
O
III
I + II
- HCl
Ph
Ph
CO—O—CO
IV
IV + H2N—NHR
V
Ph
CO—NH—NHR
VI

If no pyridine was added and if the reaction products of I with thionyl chloride were isolated by distillation under reduced pressure, the major product was fluorenone (III) with various yields of II and IV.

The structure of the anhydride IV results from its elementary analysis, spectra, and reactions. The infrared absorption spectrum presents very strong bands at 1800, 1730 and 1200 cm^{-1}, in agreement with an anhydride function. The nuclear magnetic resonance spectrum presents multiplet peaks only in the aromatic region (τ 2.4—2.8). The mass spectrum has the parent peak at 378 amu as required by structure IV, with fragment ions shown in the chart. The base peak appears at m/e 181.

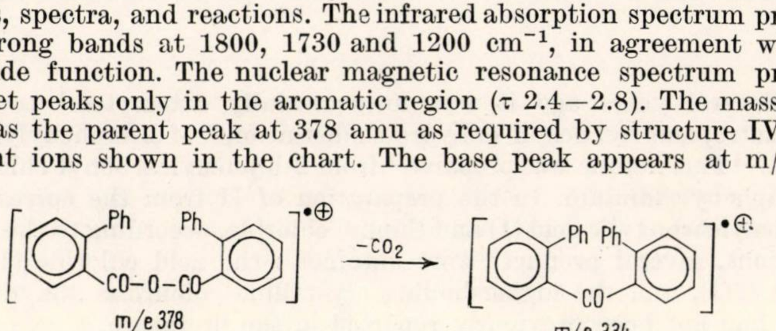

Ph
Ph
CO—O—CO
•⊕
m/e 378
-CO2
Ph Ph
CO
•⊕
m/e 334
Ph
CO⊕
m/e 181
-CO
Ph
⊕
m/e 153
-H•
•⊕
m/e 152

Chart. Mass spectrometric fragmentation pattern of anhydride IV.

In addition to the peaks shown in the chart, weak peaks at m/e 226 (corresponding to the molecular weight of benzoic anhydride) and m/e 198 (corresponding to that of I) are also present. The loss of CO_2, carboxyl radical and CO in the mass spectra of symmetric benzoic anhydrides has already been reported.[6]

Treatment of the anhydride IV with concentrated sulfuric acid leads to the formation of fluorenone (III). With hydrazine derivatives (V), the anhydride IV affords hydrazides VI : R=Ph, parent peak in the mass spectrum at m/e 288 ; R = p-$O_2N-C_6H_4$, parent peak at 333 amu ; R = $CO-NH_2$, parent peak at m/e 255. In the mass spectra of all these hydrazides VI the main peak has m/e 181, and peaks with m/e 152 and 153 are also present (cf. chart). However, the reaction of IV with 2,4-dinitrophenylhydrazine in ethanol with sulfuric acid affords fluorenone 2,4-dinitrophenylhydrazone[7] (parent peak in the mass spectrum at m/e 360, base peak at m/e 180).

EXPERIMENTAL

2-Biphenylcarboxylic acid (I)[8,9] was prepared[9] from 9-fluorenone (25 g) heated in diphenyl ether (460 g) with powdered sodium hydroxide (80 g) at 180° on an oil bath with stirring for 1.5 hrs, followed by extraction with water. The aqueous extract was acidified close to neutrality, filtered, and acidified further when the acid (I) separated and solidified on seeding, in yields of 90—95%. The crude acid was filtered off and recrystallized from water : colourless crystals, m.p. 112—113°.

2-Biphenylcarbonyl chloride (II) is best prepared at 20—25° from the acid I (one mole) in dry benzene with pyridine and thionyl chloride in equimolar amounts. After 2—3 hours, pyridine hydrochloride is filtered off and the benzene solution of II is used without distillation.

Attempts to prepare II from I and thionyl chloride with distillation of the products invariably gave fluorenone (III), b.p. 180°/9 Torr, along with II, b. p. 155°/9 Torr.

2-Biphenylcarboxylic acid anhydride (IV). In some runs involving distillation of the reaction product from I*) and thionyl chloride, with or without benzene as solvent, a colourless crystalline product (IV) was obtained, boiling at higher temperature than II or III : b. p. 255°/9 Torr, m.p. 84—85° (from benzene — petroleum ether, aqueous acetic acid, or aqueous ethanol). It reacts very sluggishly with water, ethanol, or bases, therefore it had been initially supposed to be a ketone ; however, IV affords the acid I with hot conc. aqueous potassium hydroxide, followed by acidification of the filtered aqueous solution. With conc. sulfuric acid, IV affords a red solution at room temp., which on dilution with water yields 9-fluorenone, m.p. 84°, identified by mixed m.p.

Analysis of IV : found : C, 82.17 ; H, 4.82. $C_{26}H_{18}O_3$ requires : C, 82.55 ; H, 4.79%.

Substituted 2-biphenylcarboxhydrazides (VI). With semicarbazide in aqueous ethanol, in the presence of sodium acetate, VI, R = $CO-NH_2$, m.p. 213° (dec.) was obtained. Found : C, 65.77 ; H, 5.33 ; N, 16.22. $C_{28}H_{26}N_6O_4$ requires : C, 65.88 ; H, 5.13 ; N, 16.48%.

---

*) Some sodium 2-biphenylcarboxylate could also have been present when crude I was employed in the reaction.

[6] N. García-Martínez, *Diss. Abstr.* **30**, 4560-B (1970).

[7] N. Campbell and H. Wang, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2186.

[8] E. H. Huntress and M. K. Seikel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 816 (1939).

[9] C. D. Gutsche and W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2239 (1946).

With phenylhydrazine in ethanol, IV yields VI, R = Ph, m.p. 162° (from aqueous ethanol).

With *p*-nitrophenylhydrazine in ethanol, IV affords VI, $R = p\text{-}O_2N-C_6H_4$, m. p. 229° (from benzene – petroleum ether).

However, with 2,4-dinitrophenylhydrazine in ethanol in the presence of sulfuric acid, the 2,4-dinitrophenylhydrazone of 9-fluorenone was obtained, m. p. 295°, identified by mixed m. p. (lit.[6] m. p. 299–310°).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1099–1105 (1971)

ISOQUINOLÉINIUM-YLURES. III[1, 2]

SUR LES RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION DE QUELQUES ISOQUINOLÉINIUM-YLURES

par

I. ZUGRĂVESCU, EUGENIA RUCINSCHI et GH. SURPĂŢEANU

Université « Al. I. Cuza », Laboratoire de Chimie Organique
str. 23 August, 11, Jassy

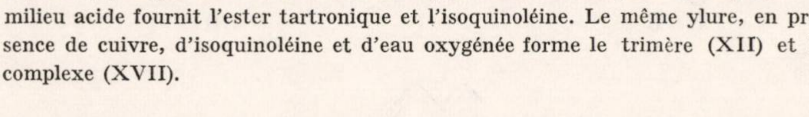
Reçu le 27 février 1971

L'isoquinoléinium-carbéthoxyméthylure (VII) et l'isoquinoléinium dicarbéthoxyméthylure (V) souffrent un processus de décomposition thermique avec mise en liberté de carbènes VIII et XI qui donnent naissance par trimérisation aux dérivés cyclopropaniques IX et XII.

L'ylure (V) en présence du cuivre métallique forme un complexe (XIII) qui en milieu acide fournit l'ester tartronique et l'isoquinoléine. Le même ylure, en présence de cuivre, d'isoquinoléine et d'eau oxygénée forme le trimère (XII) et le complexe (XVII).

Dans une série de recherches antérieures[1,2] nous avons réussi à isoler des composés de structure amphionique stables, soit par l'addition de certains réactants diénophyles sur la benzpyridine, soit par l'élimination d'acide halogéné à partir des sels de cycloimmonium.[3] Les produits amphioniques obtenus ont été utilisés dans diverses réactions de cycloaddition dipolaires dans le but d'obtenir de nouvelles structures azabicycliques.[2,3]

Des ylures azotés dérivés de l'isoquinoléine ont été obtenus[4] récemment en utilisant une nouvelle voie de synthèse par l'intermédiaire de carbènes, fournis par la décomposition thermique des diazodérivés. Dans ce cas, on pourrait expliquer la formation des ylures (I) par l'attaque électrophile du carbène de forme $EtO_2C(R)C$: sur l'atome d'azote hétérocyclique



---

[1] E. Rucinschi, I. Gabe et I. Zugrăvescu, *Anal. Şti. Univ. Al. I. Cuza, Iaşi sect. Ic*. **16**, 57 (1970).

[2] E. Rucinschi, I. Gabe et I. Zugrăvescu, *Anal. Şti. Univ. Al. I. Cuza, Iaşi sect. Ic.*, **16**, 49 (1970).

[3] I. Zugrăvescu, E. Rucinschi et G. Surpăţeanu, *Anal. Şti. Univ. Al. I. Cuza, Iaşi sect. Ic*, **16**, 41 (1970).

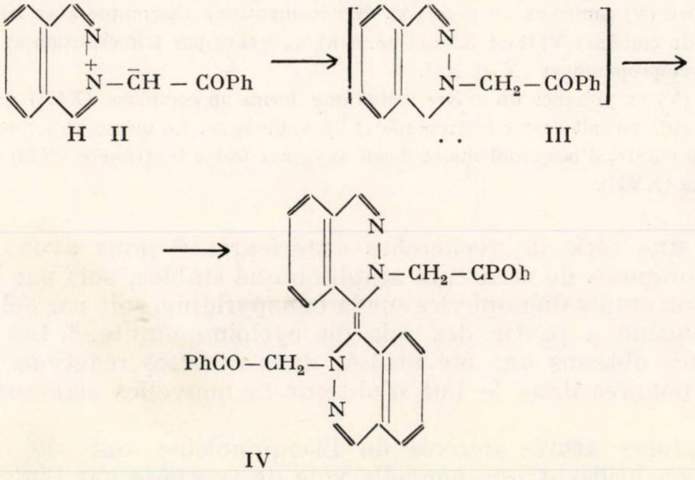
[4] I. Zugrăvescu, E. Rucinschi et G. Surpăţeanu, *Tetrahedron Letters*, **12**, 941 (1970).

Dans le cas où $R = \mathrm{H}$, on obtient avec un bon rendement l'isoquinoléinium-carbéthoxyméthylure, mais quand $R = \mathrm{CO_2Et}$ les rendements sont faibles à cause de la plus grande stabilité du diazomalonate d'éthyle en comparaison de celle du diazoacétate d'éthyle.

L'addition des carbènes sur l'isoquinoléine pourrait avoir un caractère réversible. Cette supposition nous a conduit à l'idée d'étudier la décomposition de certains isoquinoléinium-ylures par voie thermique ou sous l'influence des métaux.

Metzger et collab.[5] ont montré que, en milieu basique, les sels N-alcoylbenzothiazolium éliminent le proton de la position 2 et se transforment en dimères, dont la formation ne peut être expliquée que par l'apparition d'un carbène intermédiaire.

Les phtalazinium-phénacylures[6] (II) se transforment facilement en dimères (IV). Dans ce cas aussi on peut envisager l'apparition d'un carbène intermédiaire III formé par suite du transfert irréversible du proton mobile en 1 du cycle phtalazinique sur le carbanion ylurique



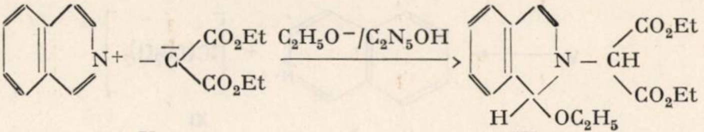
Le comportement de l'isoquinoléine est différent de celui de la phtalazine. Dans le cas des isoquinoléinium-ylures on ne constate plus de transfert de proton, donc on n'a pas pu isoler des dimères par suite de l'apparition de carbène en 1. La faible réactivité de la position 1 du cycle isoquinoléinique résulte aussi du fait que les isoquinoléinium-ylures ne subissent aucune transformation par chauffage prolongé dans l'alcool éthylique. L'isoquinoléinium-dicarbéthoxyméthylure ne fournit 1-éthoxy-

---

[5] J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Boralle et C. Gaurot, *Bull. Soc. chim. France*, **11**, 2857 (1964).

[6] A. Sauciuc, I. Druţă et M. Petrovanu, *Rev. Roumaine Chim.* (en cours d'apparition) (1971).

-2-dicarbéthoxyméthyl-1,2-dihydroisoquinoléine (VI) qu'en présence de l'anion éthoxy agent nucléophyle énergique


CO$_2$Et
N+
C
CO$_2$Et
C$_2$H$_5$O$^-$/C$_2$N$_5$OH
CO$_2$Et
N – CH
CO$_2$Et
H
OC$_2$H$_5$

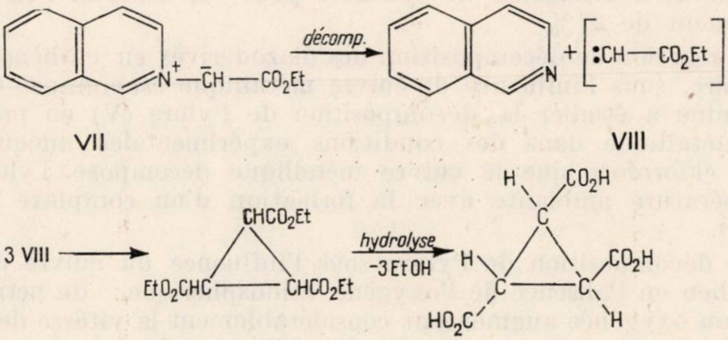
V VI

L'incapacité de former des dimères par l'engagement de la position 1 du cycle isoquinoléinique plaide en faveur d'une réaction de décomposition des isoquinoléinium-ylures dans les composants qui ont servi à leur synthèse.

Pour démontrer la justesse d'un tel point de vue, on a soumis l'isoquinoléinium-carbéthoxyméthylure (VII) et l'isoquinoléinium-dicarbéthoxyméthylure (V), à la décomposition thermique et à l'action du cuivre.

On a effectué la décomposition thermique en portant à reflux les solutions des ylures (VII) et (V) dans la tétraline. Dans le cas de l'ylure (VII) on a obtenu l'isoquinoléine et l'ester triéthylique de l'acide cyclopropane-tricarboxylique (IX).

Pour son identification, l'ester (IX) a été soumis à l'hydrolyse ; on a obtenu l'acide trans-cyclopropan-tricarboxylique [7] (X)

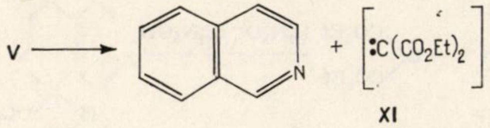

N
CH
CO$_2$Et
VII
décomp.
N
:CH—CO$_2$Et
VIII
3 VIII
CHCO$_2$Et
EtO$_2$CHC
CHCO$_2$Et
IX
hydrolyse
-3 EtOH
H
CO$_2$H
C
H
C
C
CO$_2$H
HO$_2$C
H
X

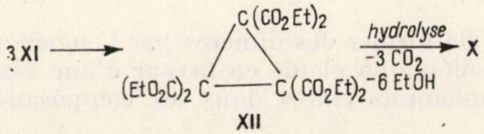
La formation du produit (IX) ne peut être expliquée que par une trimérisation du carbène intermédiaire (VIII).

Par décomposition thermique dans des conditions expérimentales analogues, de l'ylure (V), on obtient l'isoquinoléine et l'ester hexaéthylique de l'acide cyclopropanhexacarboxylique (XII), qui, par hydrolyse et décarboxylation conduit au même produit (X)

---

[7] A. DOROPSKY, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 43, 1121 (1910).





Donc, dans ce cas aussi il y a eu une trimérisation du carbène (XI) conduisant au dérivé de cyclopropan (XII). Il s'agit dans les deux cas d'une rupture hétérolytique de la liaison covalente azote-carbanion.

On constate que dans le cas de la décomposition thermique de l'ylure (V) le rendement en produit (X) est plus élevé que pour l'ylure (VII).

Ceci s'explique par la stabilité plus grande[8] de l'ester (XII) en comparaison de celle de l'ester (IX) à la température d'ébullition du solvant (207°,4).

Il faut souligner que l'obtention de l'acide *trans*-cyclopropane-tricarboxylique (X) à partir de l'ylure (V) peut être considérée comme une méthode avantageuse de synthèse pour cet acide si l'on considère le rendement de 27%.

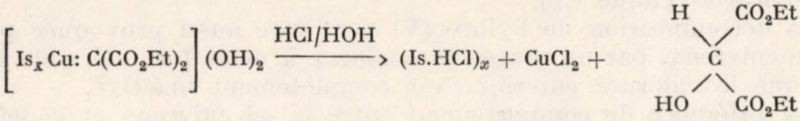
La réaction de décomposition des diazodérivés en carbènes et azote moléculaire, sous l'influence du cuivre métallique est connue. Cela nous a déterminé à étudier la décomposition de l'ylure (V) en présence de cuivre métallique dans des conditions expérimentales adéquates. En solution chloroformique le cuivre métallique décompose l'ylure (V) à la température ambiante avec la formation d'un complexe coloré en bleu-vert.

La décomposition de l'ylure sous l'influence du cuivre métallique n'a pas lieu en l'absence de l'oxygène atmosphérique ; de petites quantités d'eau oxygénée augmentent considérablement la vitesse de réaction. Les analyses effectuées ont permis d'établir pour le complexe (XIII) la formule de composition $(Is_x . Cu . \text{carbène})(OH)_2$ où Is = isoquinoléine et $x = 2$ ou 3 par rapport au carbène.

La présence du composant carbénique dans le complexe est aussi signalée par les spectres IR qui montrent une bande peu intense à 1740 cm^{-1}, correspondant à la vibration d'allongement de la liaison C = O. La comparaison du spectre IR de l'ylure (V) avec celui du complexe montre que dans le complexe le carbène ne se trouve pas en rapport équimoléculaire avec l'isoquinoléine mais dans une proportion plus petite. D'ailleurs la décomposition du complexe en solution diluée d'acide chlorhydrique fournit à côté du chlorhydrate de l'isoquinoléine et le chlorure de cuivre, l'ester diéthylique de l'acide tartronique (XV).

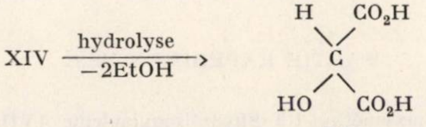
---

[8] A. Kötz et G. Stolmann, *J. prakt. Chem.* (2), **68**, 166 (1903).



$$\left[\mathrm{Is}_x\,\mathrm{Cu}{:}\,\mathrm{C(CO_2Et)_2}\right](\mathrm{OH})_2 \xrightarrow{\mathrm{HCl/HOH}} (\mathrm{Is.HCl})_x + \mathrm{CuCl_2} + \mathrm{(H)(HO)C(CO_2Et)_2}$$

XIII XIV



$$\mathrm{XIV} \xrightarrow[-2\mathrm{EtOH}]{\text{hydrolyse}} \mathrm{(H)(HO)C(CO_2H)_2}$$

XV

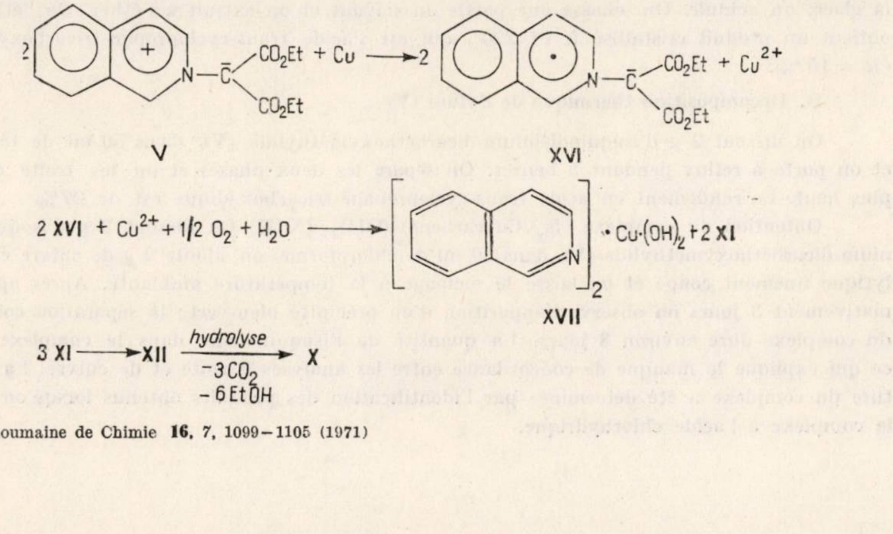
La formation de l'ester tartronique peut être expliquée par le processus d'hydratation du carbène présent dans le complexe.

D'autre part la solution chloroformique, dans laquelle s'est formé le complexe, livre aussi l'ester (XII). Ce produit résulte par suite de la trimérisation des quantités excédentaires de carbènes qui ne participent pas à la formation du complexe.

Si l'on ajoute de l'isoquinoléine en solution chloroformique de l'ylure (V) en présence de cuivre métallique et d'une petite quantité d'eau oxygénée, on obtient un complexe XVII de forme $(\mathrm{Is})_2\mathrm{Cu(OH)}_2$ par suite du déplacement du carbène. Après filtration, la solution chloroformique livre par l'hydrolyse l'acide (X), provenu par la trimérisation du carbène fourni par l'ylure (V) soumis à la réaction de scission.

On peut supposer que dans ce processus le cuivre souffre une corrosion électrochimique à laquelle participe l'oxygène atmosphérique comme composant réductible.

Les électrons cédés par le cuivre peuvent être acceptés dans une première étape par l'ylure avec la formation d'un anion-radical (XVI). Ceci subit une rupture homolytique avec formation d'isoquinoléine et de carbène, accompagnée d'élimination d'électron fixé par l'oxygène.



L'isoquinoléine et le $Cu(OH)_2$ qui apparaissent dans la solution engendrent le complexe (XVII), tandis que le carbène subit le processus de trimérisation mentionné, conduisant finalement à l'acide trans-cyclopropan-tricarboxylique (X).

La décomposition de l'ylure (V) peut être aussi provoquée par le chlorure cuivreux, par un processus analogue à celui formulé plus haut, tandis que le chlorure cuivrique est complètement inactivé.

La différence de comportement entre le sel cuivreux et le sel cuivrique est en faveur du mécanisme proposé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1-Ethoxy-2-dicarbéthoxyméthyl-1,2-dihydroisoquinoléine (VI). On dissout 0,2 g de sodium dans 10 ml d'alcool éthylique et séparément 2 g d'isoquinoléinium-dicarbethoxyméthylure [3] (V) dans 10 ml d'alcool éthylique absolu. On mélange les deux solutions et on porte à reflux pendant 4 heures. On refroidit et on neutralise par de l'acide chlorhydrique. Après dilution à l'eau on extrait à l'éther éthylique. On chasse l'éther et on obtient un précipité blanc à Pf 145° après recristallisation dans de l'acétone.

Analyse : $C_{18}H_{23}NO_5$ (333)

aclculé :	C	64,86 ;	H	6,90 ;	N	4,20 %
rouvé :		64,31		6,40		3,91
		64,47		6,42		3,85

Décomposition thermique des ylures (VII) et (V)

A. Décomposition thermique de l'ylure (VII).

On dissout 2 g d'isoquinoléinium-carbéthoxyméthylure (VII)[3] dans 50 ml de tétraline et on porte à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement on ajoute de l'acide chlorhydrique dilué. On sépare les deux phases et on les traite séparément. On alcalinise la phase aqueuse avec de l'hydroxyde de sodium afin de mettre en liberté l'isoquinoléine et on l'extrait à l'éther et on traite le résidu avec une solution concentrée d'acide picrique dans de l'alcool éthylique ; on obtient le picrate de l'isoquinoléine à Pf 224°.

On ajoute à la tétraline séparée 25 ml d'une solution de NaOH 40 % ; on chauffe au bain-marie pendant 3 heures sous agitation. On sépare la phase aqueuse et on refroidit sur la glace, on acidule. On chasse une partie du solvant et on extrait à l'éther. De l'éther on obtient un produit cristallisé à Pf 220°, qui est l'acide trans-cyclopropan-tricarboxylique [8] ($R = 10\,\%$).

B. Décomposition thermique de l'ylure (V)

On dissout 2 g d'isoquinoléinium-dicarbéthoxyméthylide (V), dans 50 ml de tétraline et on porte à reflux pendant 5 heures. On sépare les deux phases et on les traite comme plus haut. Le rendement en acide trans-cyclopropane-tricarboxylique est de 27 %.

Obtention du complexe (Is_x.Cu.carbène) $(OH)_2$ (XIII) On dissout 2 g d'isoquinoléinium-dicarbéthoxyméthylide (V), dans 30 ml de chloroforme, on ajoute 2 g de cuivre électrolytique finement coupé et on laisse le mélange à la température ambiante. Après approximativement 3 jours on observe l'apparition d'un précipité bleu-vert ; la séparation complète du complexe dure environ 8 jours. La quantité de l'isoquinoléine dans le complexe varie ce qui explique le manque de concordance entre les analyses d'azote et de cuivre. La structure du complexe a été déterminée par l'identification des produits obtenus lorsqu'on traite le complexe à l'acide chlorhydrique.

Spectres IR. : max. 3050 cm^{-1} C—H (aromatique) ; 1740 cm^{-1} C=O (ester) ; 1645 cm^{-1} C=N (aromatique) ; 1500 cm^{-1} C=C (aromatique).

Après la filtration du complexe (XIII) on alcalinise la solution chloroformique avec du NaOH 40 %, on porte à reflux avec agitation pendant 3 heures. On refroidit, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on extrait à l'éther l'acide trans cyclopropane-tricarboxylique (X).

Décomposition du complexe (Is_x . Cu . Carbène) $(OH)_2$ (XIII). On traite 2 g de complexe (XIII) par 20 ml d'acide chlorhydrique dil. On observe la dissolution du complexe complètement, la solution devenant bleue. On refroidit la solution, on ajoute des alcalis jusqu'à pH alcalin faible et on extrait à l'éther. On identifie l'isoquinoléine sous forme de picrate. A la solution aqueuse on ajoute encore 15 ml de NaOH 40 % et on porte à reflux pendant 3 heures sous agitation. On chasse une partie du solvant et on extrait à l'éther. Après l'évaporation de l'éther on obtient un produit blanc au Pf 160°, qui est l'acide tartronique.

Obtention du complexe $Is_2.Cu.(OH)_2$ (XVII). On dissout 2 g d'isoquinoléinium-dicarbéthoxyméthylure (V), dans 30 ml de chloroforme, on ajoute 2 g de cuivre électrolytique finement coupé, une goutte d'eau oxygénée et 0,1 ml d'isoquinoléine. Après environ 3 heures apparaît un précipité bleu-vert. Pour une séparation quantitative il faut attendre 3 jours. On filtre le précipité et on le sèche sur du KOH solide.

Analyse : $C_{18}H_{16}N_2O_2Cu$ (365,5)

calculé :	N 7,68 ;	Cu 20,10 %
trouvé :	7,50	20,21
	7,41	20,67

Spectre IR max. 3100 cm^{-1} C—H (aromatique), 1650 cm^{-1} C=N (aromatique) ; 1510 cm^{-1} C=C (aromatique).

Après la filtration du complexe (XVII), la solution chloroformique est alcalinisée avec NaOH 40 %, on porte à reflux sous agitation pendant 3 heures. On refroidit, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on extrait à l'éther, l'acide trans cyclopropane-tricarboxylique (X).

Décomposition du complexe $Is_2.Cu.(OH)_2$ (XVII). On traite 2 g de complexe (XVII) par 20 ml d'acide chlorhydrique conc. On observe la dissolution immédiate du précipité et la solution se colore en bleu. On refroidit la solution et l'isoquinoléine est transformée en picrate. Par la concentration de la solution aqueuse on obtient l'oxyde de cuivre.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1107–1114 (1971)

PYRIDAZINIUM-YLURES. I
SUR LE 3-(*p*.TOLYL)-PYRIDAZINIUM-PHÉNACYLURE

MAGDA PETROVANU, EUGENIA ŞTEFĂNESCU et IOAN DRUŢĂ

Université “Al. I. Cuza”, Laboratoire de chimie organique, Jassy, 11,
str. 23 August

Reçu le 27 février 1971

Par l'action du bromure de phénacyle sur la 3-(*p*-tolyl)-pyridazine on obtient le sel (II) qui en milieu alcalin conduit au 3-(*p*-tolyl)-pyridazinium-phénacylure (III). Le produit (III) subit un processus de dimérisation conduisant aux composés azabicycliques (IV), (V) et (VI). En présence de diénophiles tels que l'anhydride maléique et l'acétylènedicarboxylate de méthyle on obtient les produits de cycloaddition (VII) et (VIII d).

L'apparition d'un intermédiaire ylurique non isolable dérivé de la pyridazine a été supposée pour la première fois en 1962 par Cookson et Isaacs [1] au cours de la réaction entre l'anhydride maléique et la pyridazine.

Compte tenu que l'obtention de certains ylures carbone-azote dépend en grande mesure de la capacité de stabilisation des deux charges contraires,[2] il résulte que la pyridazine non substituée ne possède pas une capacité suffisante pour stabiliser la charge cationique.

Une première investigation concernant l'obtention des pyridazinium-ylures devrait donc commencer à partir des dérivés pyridaziniques, qui seraient capables d'accepter la charge cationique mieux que la pyridazine elle-même.

Un tel dérivé est, par exemple, la phtalazine, où il existe des conditions plus favorables pour la stabilisation du cation, grâce à l'effet exercé par le noyau benzénique accolé au cycle pyridazinique. Partant de cette supposition Zugrăvescu, Petrovanu et Sauciuc [3] ont réussi à isoler un

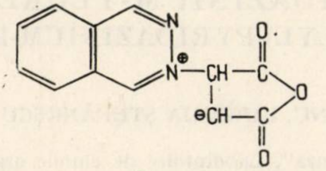
---

[1] R. C. Cookson, et N. S. Isaacs, *Tetrahedron*, **19**, 1237 (1963).

[2] W. E. Doering, *J. Amer. Chem. Soc.*, **17**, 521 (1955) ; A. W. Johnson, *J. Org. Chem.*, **24**, 282 (1959) ; **25**, 183 (1960).

[3] I. Zugrăvescu, M. Petovanu, A. Caraculacu et A. Sauciuc, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 109 (1967).

« zwitterion » (I) en faisant réagir la phtalazine et l'anhydride maléique en proportions équimoléculaires



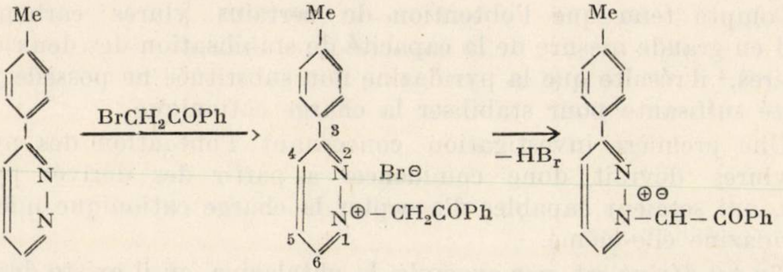
I

L'obtention d'un tel produit dipolaire dans le cas de la phtalazine nous a suggéré l'idée d'étudier les possibilités d'isoler certains pyridazinium-ylures ayant comme ploint de départ des pyridazines aryl-substituées.

Dans une première étape de nos recherches, nous avons arrêté notre choix sur la 3-(*p*.tolyl)-pyridazine dans laquelle la capacité de stabilisation de la charge est accrûe par l'existence du radicale aromatique situé en position 3 du cycle pyridazinique.

Etant donné que dans une recherche antérieure [4] on a étudié la réactivité du phtalazinium-phénacylure, nous avons envisagé d'investiguer à notre tour, par des voies analogues les possibilités d'obtention du 3-(*p*-tolyl)-pyridazinium-phénacylure isolable.

En faisant réagir le bromure de phénacyle avec la 3-(*p*.tolyl)-pyridazine en solution d'alcool méthylique on obtient le bromure de N-phénacyl-3-(*p*.tolyl)-pyridazinium (II) qui, en milieu alcalin aqueux se transforme en 3-(*p*.tolyl)-pyridazinium-phénacylure (III), coloré en orange

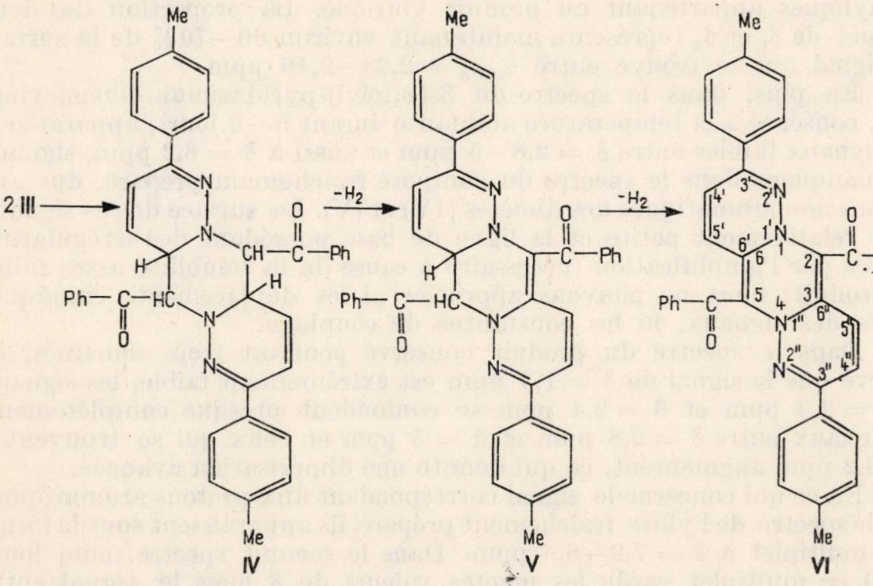


II III

Malgré sa stabilité relativement plus grande que celle du phtalazinium-phénacylure, le 3-(*p*.tolyl)-pyridazinium-phénacylure (III) subit, par conservation, un processus d'inactivation conduisant à un mélange de dimères du type (IV), (V) et (VI)

---

[4] M. Petrovanu, A. Sauciuc, I. Gabe et I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1153 (1969).



Le produit (IV) prendrait naissance au cours d'un processus de cycloaddition 1,3-dipolaire entre deux molécules de 3-(*p*.tolyl)-pyridazinium-phénacylures ; par déshydrogénations successives le dimère (IV) se transforme en produit (V) et finalement en (VI).

Les spectres RMN et IR du 3-(*p*.tolyl)-pyridazinium-phénacylure (III) indiquent trois types de dimères (IV), (V) et (VI) en mélange avec (III).

On a effectué les spectres RMN et IR pour le composé ylurique (III) fraîchement préparé et immédiatement extrait par le deutérochloroforme, ainsi qu eles spectres du même produit (III) conservés à l'état solide cinq jours et trois semaines après son obtention.

Le premier spectre RMN du composé (III) fraîchement obtenu présente un singlet $\delta = 1,3$ ppm représentant probablement le proton lié au carbone qui porte la charge anionique.

Dans le second spectre (cinq jours après), à $\delta = 2,2-2,46$ ppm apparaissent trois signaux ($\delta_1 = 2,23$ ppm ; $\delta_2 = 2,33$ ppm et $\delta_3 = 2,46$ ppm) qui correspondent aux trois protons du groupement CH_3 *p*-substitué et qui appartiennent, à leur tour, δ_1 et δ_2 aux dimères, tandis que le signal de $\delta_3 = 2,46$ ppm correspond très probablement au produit ylurique (III).

Cette supposition est confirmée par le fait que dans le second spectre on observe une diminution du signal de $\delta = 1,3$ ppm qui ne représente plus un proton entier, et une augmentation des signaux de $\delta_1 = 2,23$ ppm et $\delta_2 = 2,33$ ppm. On peut donc admettre que, peu à peu, l'ylure (III) subit le processus de dimérisation, fait qui se manifeste tant par la diminution du signal donné par le proton lié au carbone négatif ($\delta = 1,3$ ppm), que par la diminution du signal δ_3 donné par les protons méthyliques appartenant au produit ylurique. La proportion des deux signaux de δ_1 et δ_2 représente maintenant environ 60—70% de la surface du signal qui se trouve entre $\delta_{1,2,3} = 2{,}23-2{,}46$ ppm.

En plus, dans le spectre du 3-(*p*.tolyl)-pyridazinium-phénacylure (III), conservé à la température ambiante durant 5—6 jours, apparaissent des signaux faibles entre $\delta = 2{,}8-5$ ppm et aussi à $\delta = 6{,}2$ ppm, signaux qui manquent dans le spectre du composé fraîchement préparé, dus aux protons non aromatiques des dimères (IV) et (V). La surface de ces signaux étant relativement petite et la ligne de base possédant des irrégularités causées par l'amplification (nécessaire à cause de la solubilité assez faible du produit) nous ne pouvons apprécier ni les déplacements chimiques exacts des signaux, ni les constantes de couplage.

Dans le spectre du produit conservé pendant trois semaines, on observe que le signal de $\delta = 1{,}3$ ppm est extrêmement faible, les signaux de $\delta = 2{,}3$ ppm et $\delta = 2{,}4$ ppm se confondent presque complètement, les signaux entre $\delta = 2{,}8$ ppm et $\delta = 5$ ppm et ceux qui se trouvent à $\delta = 6{,}2$ ppm augmentent, ce qui dénote une dimérisation avancée.

En ce qui concerne le signal correspondant aux protons aromatiques, dans le spectre de l'ylure fraîchement préparé, ils apparaissent sous la forme d'un multiplet à $\delta = 7{,}2-8{,}5$ ppm. Dans le second spectre (cinq jours après) ce multiplet garde les mêmes valeurs de δ mais le signal entre $\delta = 8{,}3-8{,}5$ ppm est beaucoup plus faible, tandis que dans le troisième spectre (trois semaines après) la proportion de ce signal est négligeable.

En conclusion, on peut dire que l'ylure fraîchement obtenu commence à s'inactiver même à l'état solide par conservation. Le processus d'inactivation est assez rapide, la dimérisation devenant presque totale après un délai de temps relativement bref.

En ce qui concerne le spectre IR on observe que la bande correspondant au groupement $\geqslant C = O$ qui apparaît sous forme d'un signal très intense dans le spectre du sel à $\nu = 1678$ cm^{-1}, dans le spectre de l'ylure fraîchement préparé est déplacé à $\nu = 1500$ cm^{-1}, tandis qu'à $\nu = 1673$ cm^{-1} apparaît un signal relativement large mais très faible, fait dû à un commencement du processus de dimérisation.

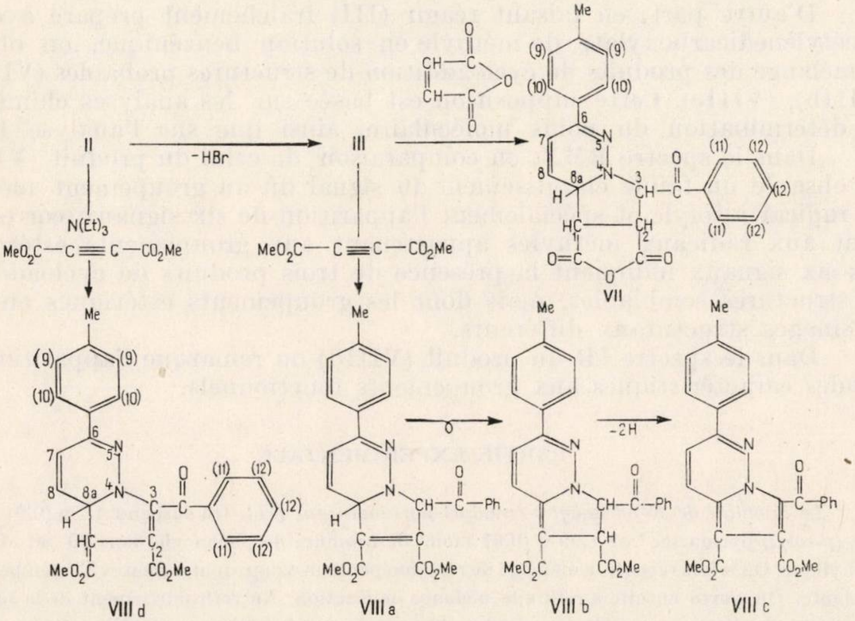
Dans le cas où l'on a effectué le spectre IR du 3-(*p*.tolyl)-pyridazinium-phénacylure (III) conservé plus longtemps, on observe que la bande située à $\nu \approx 1678$ cm^{-1} est considérablement agrandie ce qui nous conduit à la même conclusion en ce qui concerne la dimérisation de l'ylure.

Dans les spectres RMN apparaissent des signaux complexes correspondant aux protons couplés entre $\delta = 2{,}8-5$ ppm dus, très probablement, à l'existence des deux dimères protonnés du type (IV) et (V). Il est presque sûr que les signaux qui apparaissent correspondent, en réalité, à des fractions de protons, puisque les dimères protonnés ne représentent du point de vue quantitatif qu'une fraction du produit d'inactivation. On déduit la même conclusion en considérant la grande largeur du signal correspondant au groupement métylique.

Le fait que les signaux qui apparaissent entre $\delta = 2{,}8-5$ ppm représentent les dimères protonnés (IV), (V) résulte du rapport des protons du multiplet de $\delta = 6{,}2-8{,}3$ ppm et celui des protons des groupements méthyles $\delta = 2{,}1-2{,}42$ ppm qui a la valeur : 22 protons aromatiques et éthyléniques : 6 protons méthyliques.

L'existence des protons éthyléniques situés approximativement entre $\delta = 6{,}2-6{,}5$ ppm justifie, une fois de plus, la supposition de l'existence des deux dimères protonnés (IV), (V).

Pour obtenir un seul produit de dimérisation il suffit de chauffer la solution de l'ylure (III) dans de l'acétonitrile pendant trois heures. Dans ces conditions plus énergiques, le processus de déshydrogénation des dimères (IV) et (V) en présence de l'air, conduit à l'obtention du dimère (VI). On obtient ce même dimère si l'on chauffe le sel quaternaire d'ammonium (II) dans de l'acétonitrile en présence de triéthyl-amine.



L'existence de la structure amphionique (III) est mise en évidence aussi, par la capacité de participer directement aux réactions de cycloadditions 1,3-dipolaires avec divers agents diénophyles.

Ainsi, si on traite le 3-(*p*.tolyl)-pyridazinium-phénacylure par de l'anhydride maléique on obtient le produit de cycloaddition attendu (VII). Ce produit (VII) est identique à celui obtenu à partir du bromure de N-phénacyl-3-(*p*.tolyl)-pyridazinium et de l'anhydride maléique en présence de triéthylamine.

La structure (VII), attribuée au produit de cycloaddition sur l'anhydride maléique est basée sur les spectres RMN et IR.

En ce qui concerne le spectre RMN de (VII) il faut préciser que celui-ci correspond, en général, à la structure proposée, mais on remarque, en même temps, que le proton 3 apparaît à $\delta = 6{,}20$ ppm très grand et sans être couplé avec le proton 2, comme il serait à attendre. Ce fait pourrait s'expliquer de la manière suivante : il s'agit d'un cycle, donc d'une liaison rigide qui ne permet pas la rotation libre des carbones qui portent les protons 2 et 3 et par suite entre les protons 2 et 3 il existerait un angle diédrique d'environ 90°.

Dans le spectre IR on remarque les bandes d'absorption correspondant au groupement anhydride : $\nu = 1852$ cm^{-1}, $\nu = 1775$ cm^{-1}, ainsi que la bande correspondant au groupement cétonique $\nu = 1678$ cm^{-1} et la bande $\nu = 1320$ cm^{-1} correspondant au goupement $\mathrm{H{-}C}\lessgtr$.

A partir du sel (II) et de l'acétylènedicarboxylate de méthyle en présence de triéthyl-amine on obtient le produit (VIIId) avec un spectre RMN bien défini (voir partie expérimentale).

D'autre part, en faisant réagir (III) fraîchement préparé avec de l'acétylènedicarboxylate de méthyle en solution benzénique, on obtient le mélange des produits de cycloaddition de structures probables (VIII a), (VIIIb), (VIIIc). Cette supposition est basée sur les analyses chimiques, la détermination du poids moléculaire, ainsi que sur l'analyse RMN.

Dans le spectre RMN, en comparaison de celui du produit (VIIId), on observe un faible élargissement du signal dû au groupement méthyle du radical *p*-tolyle et spécialement l'apparition de six signaux correspondant aux radicaux méthyles appartenant aux groupements estériques. Ces six signaux indiquent la présence de trois produits de cycloaddition de structures semblables, mais dont les groupements estériques ont des voisinages structuraux différents.

Dans le spectre IR du produit (VIIId) on remarque l'apparition des bandes caractéristiques aux groupements fonctionnels.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le bromure de N-phénacyl-3-(p-tolyl)-pyridazinium (II). On suspend 1,7 g (0,01 mole) de 3-(*p*-tolyl)-pyridazine[5] et 1,99 g (0,01 mole) de bromure de phénacyle dans 20 ml d'alcool méthylique. On laisse reposer le mélange de réaction pendant vingt-quatre heures à la température ambiante. On porte ensuite à reflux le mélange de réaction. Au refroidissement de la solution on ajoute de l'éther éthylique anhydre jusqu'à la précipitation complète d'un produit blanchâtre à P.fus. 180°.

Analyse :	$C_{19}H_{17}N_2OBr$	
Trouvé : N	7,73 ;	7,82
Calculé :	N 7,58 %	

Spectre IR : $\nu = 3060$ cm^{-1}, 2900 cm^{-1}, 1678 cm^{-1}, 1578 cm^{-1}, 1440 cm^{-1}, 1320 cm^{-1}, 1280 cm^{-1}, 1198 cm^{-1}, 980 cm^{-1}, 894 cm^{-1}, 809 cm^{-1}, 758 cm^{-1}, 697 cm^{-1}.

Spectre RMN : $\delta = 2{,}49$ ppm (CH_3) ; $\delta = 7{,}22$ ppm (CH_2) ; 9H aromatiques entre $\delta = 7{,}4-8{,}36$ ppm ; H_4 et H_5 couplés apparaissent à $\delta = 8{,}9-9{,}6$ ppm ; H_6 entre $\delta = 10{,}6-10{,}96$ ppm est couplé avec H_4 et H_5.

3-(p.Tolyl)-pyridazinium-phénacylure (III). A une solution aqueuse de 1,44 g (0,005 mole) de bromure de N-phénacyl-3-(*p*-tolyl)-pyridazinium on ajoute une solution aqueuse concentrée de carbonate de potassium. Séparation d'un produit orange. On filtre et on lave à l'eau jusqu'à pH neutre. P.fus. 105—108°.

---

[5] A. Katzenellenbogen, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 3833 (1901).

Analyse $C_{19}H_{16}ON_2$,
Trouvé : N 9,89
Calculé : 9,72 %.

Spectre IR : $\nu = 3060$ cm^{-1}, 2910 cm^{-1}, 2850 cm^{-1},1678 cm^{-1}, signal faible ; 1578 cm^{-1}, 1500 cm^{-1}, signal très intens ; 1415 cm^{-1}, 1360 cm^{-1}, 1258 cm^{-1}, 1140 cm^{-1}, 960 cm^{-1}, 882 cm^{-1}, 782 cm^{-1}, 680 cm^{-1}.

Spectre RMN : $\delta = 1,3$ ppm singlet ; $\delta = 2,2-2,46$ ppm ($\delta_1 = 2,23$ ppm ; $\delta_2 = 2,33$ ppm ; $\delta_3 = 2,46$ ppm) ; $\delta = 2,8-5$ ppm signal faible ; $\delta = 6,2$ ppm signal faible ; entre $\delta = 7,2$ ppm et $\delta = 8,5$ ppm multiplet.

Anhydride de l'acide 3-benzoyl-6-(p.tolyl)-8aH-pyrolino-[2,1b]-pyridazin-1,2-dicarboxylique (VII). On suspend 0,64 g (0,002 mole) de bromure de N-phénacyl-3-(*p*-tolyl)-pyridazinium dans 15 ml de benzène anhydre. On ajoute une solution de 0,2 g (0,002 mole) anhydride maléique dans 10 ml de benzène anhydre et 0,3 ml (0,002 mole) de triéthyl-amine. On porte à reflux le mélange de réaction pendant deux heures. Après filtration du bromhydrate de triéthyl-amine, la solution est additionnée d'éther de pétrole jusqu'à la précipitation complète. Purification par dissolution dans le benzène et précipitation par de l'éther de pétrole. Produit jaune foncé. P. fus. 155°.

Analyse $C_{23}H_{18}O_4N_2$
Trouvé : N = 7,43 ; 7,30
Calculé : N 7,25 %

Spectre IR : $\nu = 3060$ cm^{-1}, 3020 cm^{-1}, 2980 cm^{-1}, 2940 cm^{-1}, 2920 cm^{-1}, 2860 cm^{-1}, 1852 cm^{-1}, 1775 cm^{-1}, 1678 cm^{-1}, 1580 cm^{-1}, 1565 cm^{-1}, 1440 cm^{-1}, 1320 cm^{-1}, 1227 cm^{-1}, bande très intense, 1074 cm^{-1}, 935 cm^{-1}, 782 cm^{-1}, 752 cm^{-1}, 721 cm^{-1}, 688 cm^{-1}, 640 cm^{-1}.

Spectre RMN : 3H (CH_3) singlet ; $\delta = 2,33$ ppm ; $1H_1$ triplet ; $\delta = 3,6$ ppm ; $j_{1.2} = 7,7$ cps ; $j_{1.8a} = 7,5$ cps.
$1H_{8a}$ quadriplet $\delta = 4,1$ ppm ; $j_{8a.1} = j_{1.8a} = 7,5$ cps ; $j_{8a.8} = 5$ cps.
$1H_2$ dublet $\delta = 4,22$ ppm ; $j_{2.1} = j_{1.2} = 7,7$ cps.
$1H_3$ singlet $\delta = 6,20$ ppm.
$1H_7$ dublet $\delta = 6,58$ ppm ; $j_{7.8} = 10$ cps.
$1H_8$ quadriplet $\delta = 6,32$ ppm ; $j_{8.7} = j_{7.8} = 10$ cps ; $j_{8.8a} = j_{8a.8} = 5$ cps.
$2H_{(9)}$ dublet $\delta = 7,1$ ppm ; $j_{(9).(10)} = 9,5$ cps.
$2H_{(10)}$ dublet $\delta = 7,42$ ppm ; $j_{(10).(9)} = j_{(9).(10)} = 9,5$ cps.
$2H_{(11)}$ multiplet $\delta = 8,24$ ppm ; on remarque $j_{(11).(12)} = 7,5$ cps.
$3H_{(12)}$ multiplet $\delta = 7,4$ ppm ; on remarque $j_{(12).(11)} = j_{(11).(12)} = 7,5$ cps.

Le même produit peut être obtenu comme suit :

On dissout 2,88 g (0,01 mole) d'ylure dans 20 ml de chloroforme anhydre et on ajoute 0,98 g (0,01 mole) d'anhydride maléique dissout dans 15 ml de chloroforme. On porte à reflux le mélange de réaction pendant deux heures. Au refroidissement la solution est additionnée d'éther de pétrole jusqu'à la précipitation complète du produit de cycloaddition. On recristallise dans de l'éther de pétrole.

L'ester diméthylique de l'acide 3-benzoyl-6-(p-tolyl)-8aH-pyrolo-[2,1b]-pyridazio-1,2-dicarboxyilique (VIIId). On ajoute 0,3 ml d'acétylènedicarboxylate de méthyle (0,002mole) et 0,3 ml (0,002 mole) de triéthyl-amine à une solution de 0,64 g (0,002 mole) de bromure de N-phénacyl-3-(*p*.tolyl)-pyridazinium dans 15 ml de benzène anhydre. On porte à reflux le mélange de réaction pendant deux heures. Après filtration du bromhydrate de la triéthyl-amine, la solution est additionnée d'éther de pétrole. Produit jaune foncé P. fus. 156°.

Analyse $C_{25}H_{22}O_5N_2$
Trouvé : N 6,52 ; 6,88
Calculé : N 6,51 %

Spectre IR : $\nu = 3080$ cm^{-1}, 3060 cm^{-1}, 3020 cm^{-1}, 2943 cm^{-1}, 2900 cm^{-1}, 2840 cm^{-1} 1720 cm^{-1}, 1675 cm^{-1}, 1580 cm^{-1}, 1438 cm^{-1}, 1420 cm^{-1}, 1340 cm^{-1}, 1280 cm^{-1}, 1205 cm^{-1} 1180 cm^{-1}, 1165 cm^{-1}, 1120 cm^{-1}, 880cm^{-1}, 840cm^{-1}, 758cm^{-1}, 748cm^{-1}, 703cm^{-1}, 684cm^{-1}

Spectre RMN : CH_3(3H) $\delta = 2{,}25$ singlet.
$COOCH_3$ (3H) $\delta = 3{,}46$ ppm singlet.
$COOCH_3$ (3H) $\delta = 3{,}7$ ppm singlet.
$1H_1$ doublet $\delta = 4{,}06$ ppm ; $j_{1.2} = 13{,}5$ cps.
$1H_{8a}$ doublet $\delta = 4{,}1$ ppm ; $j_{8a.1} = 13{,}5$ cps ; $j_{8a.8} = 1{,}7$ cps ; $j_{8a.7} = 2$ cps.
cis H_8 doublet $\delta = 6{,}18$ ppm ; $j_{7.8} = 10{,}5$ cps ; $j_{8.8a} = j_{8a.8} = 1{,}7$ cps.
$H_{(7)}$ doublet $\delta = 6{,}52$ ppm ; $j_{7.8} = 10{,}5$ cps ; $j_{7.8a} = j_{8a.7} = 2$ cps.
$2H_{(9)}$ doublet $\delta \approx 7$ ppm ; $j_{(9).(10)} = 7{,}5$ cps.
$2H_{(10)}$ doublet $\delta = 7{,}31$ ppm ; $j_{(10).(9)} = j_{(9)(10)} = 7{,}5$ cps.
$2H_{(11)}$multiplet $\delta = 7{,}95$ ppm ; $j_{(11).(12)} = j_{(12).(11)} = 8{,}25$ cps.
$3H_{(12)}$ multiplet $\delta = 7{,}44$ ppm ; $j_{(12).(11)} = j_{(11).(12)} = 8{,}25$ cps.

2,5-Dibenzoyl-[bis-3′3″-(p.tolyl)-pyridazino-6,1 ; 6′1′ : 3, 4 ; 6″1″]-pyrazine (*VI*).On ajoute 1 ml de triéthyl-amine à une suspension de 1 g de bromure de N-phénacyl-3-(*p*.tolyl)-pyridazinium dans 15 ml de benzène anhydre et on porte à reflux le mélange de réaction pendant trois heures. On filtre le contenu du ballon bouillant afin d'éliminer le bromhydrate de la triéthyl-amine. Le filtrat refroidi est additionné d'éther de pétrole jusqu'à précipitation complète.

Produit marron à P. fus. 157°. $C_{38}H_{28}O_2N_4$
Analyse $C_{38}H_{28}O_2N_4$
Trouvé : N = 9,90

Calculé : N 9,79 %.
M *calculé* : 572 M *trouvé* : 6,34 (cryoscopie dans du naphtalène)

Spectre IR : $\nu = 3050\ cm^{-1}$, $3020\ cm^{-1}$, $2910\ cm^{-1}$, $2850\ cm^{-1}$, $1670\ cm^{-1}$, $1580\ cm^{-1}$, $1438\ cm^{-1}$, $1240\ cm^{-1}$, $1180\ cm^{-1}$, $820\ cm^{-1}$, $756\ cm^{-1}$, $680\ cm^{-1}$.

Spectre RMN : $2CH_3$ (6H) signal relativement large mis entre $\delta = 2{,}1-2{,}42$ ppm, avec le maximum à $\delta = 2{,}36$ ppm. 22H aromatiques et éthyléniques, multiplet complexe entre $\delta = 6{,}2-8{,}3$ ppm.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1115–1121 (1971)

DIE BILDUNG UND DAS VERHALTEN EINIGER OXAZOLIDONE-(4). IX[1]

KONFORMATION DER 2,5-DISUBSTITUIERTEN OXAZOLIDONE-(4)

MARIA IONESCU und KLARA MAKKAY

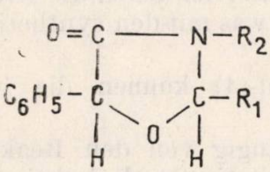
Von der Chemischen Fakultät der Babeş-Bolyai Universität, Cluj

str. Arany János, 11

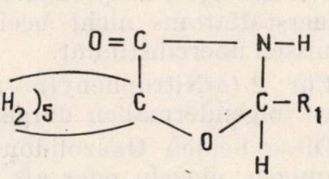
Eingegangen am 16. März 1971

Für bereits früher [2–4] synthetisierte 2,5-disubstituierte Oxazolidone-(4) wird eine aplanare Struktur des Ringes vorgeschlagen. Die beiden Isomere des 2-(*o*-Nitrophenyl)-5-phenyl-oxazolidons-(4) werden aufgrund von Molekülmodellen, dem chemischen Verhalten nach und anhand physikalischer Eigenschaften als Konformationsisomere IIa und IIb angesehen.

In vorangegangenen Arbeiten befaßten wir uns mit der Synthese und den Eigenschaften einiger 2,5-disubstituierter Oxazolidone-(4) :



I, IIa, IIb, III, IV, IX



V, VI, VII, VIII

	R_1 :	R_2 :
I, V	= C_6H_5	H
IIa, IIb, VI	= $C_6H_4NO_2$o	H
III, VII	= $C_6H_4NO_2$m	H
IV, VIII	= $C_6H_4NO_2$p	H
IX	= $C_6H_4NO_2$o	H_3C-CO

wobei wir darauf hinwiesen, daß bloß II in Form zweier verschiedener Isomere auftritt .[2] Spiro-oxazolidon VI welches, ähnlich II, eine *ortho*-

---

[1] VIII. Mitt. : M. Ionescu und K. Makkay, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 265 (1970).

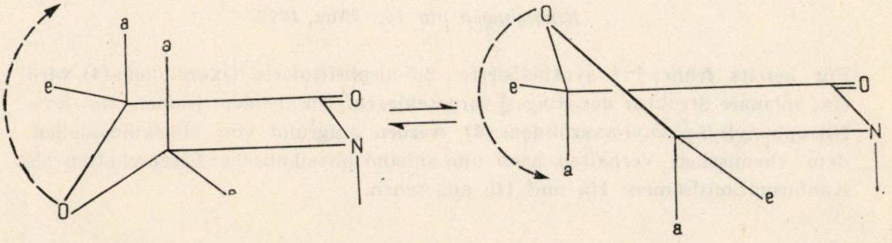
[2] M. Ionescu und C. Makkay, *Stud. Univ. Babaeş Bolyai, Chem.*, **1963**, 283.

[3] M. Ionescu und C. Makkay, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1966**, 115.

[4] M. Ionescu und C. Makkay, *Stud. Univ. Babeş Bolyai. Chem.*, **1969**, 23.

ständige Nitrogruppe am Benzolring der sich seinerseits an C_2 des Heterocyclus befindet, aufweist, tritt in einer einzigen Form auf.[3,4] Diese Tatsache führte uns zu der Annahme, daß die Isomerie des Oxazolidons II einem Unterschied in der räumlichen Anordnung der C_2 und C_5-ständigen Substituenten im Oxazolidon-(4)-Ring zuzuschreiben sei.

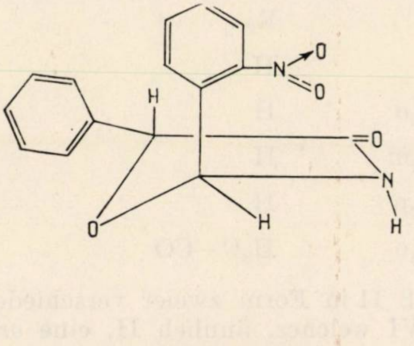
Anhand von Molekülmodellen, welche mittels Courtauld-, Dreiding- oder Frameworkmodellen gebaut wurden, konnten wir feststellen, daß dieser gesättigte Heterocyclus, ähnlich anderen Pentacyclen,[5] nicht planar ist, — das Sauerstoffatom befindet sich außerhalb der von den drei Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom bestimmten Ebene : Demnach



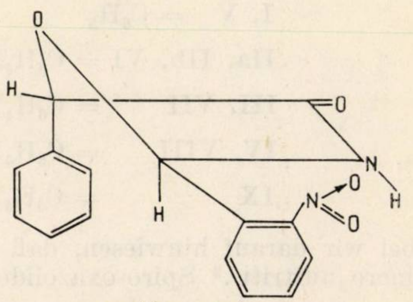
können die Spiro-oxazolidone V—VIII in einer einzigen Form auftreten, desgleich die 2,5-Phenyloxazolidone-(4) I, III, IV, bei denen die Drehung des Sauerstoffatoms nicht beeinträchtigt wird, was mit den synthetischen Ergebnissen übereinstimmt.

Für 2-(*o*-Nitrophenyl)-5-phenyloxazolidon-(4) können die beiden Isomere folgendermaßen dargestellt werden :

Diese beiden Oxazolidone können, abhängig von den Reaktionsbedingungen, einzeln oder als Gemisch, woraus sie durch fraktioniertes



II a (Schm.p. 169,5°)



II b (Schm.p. 145°)

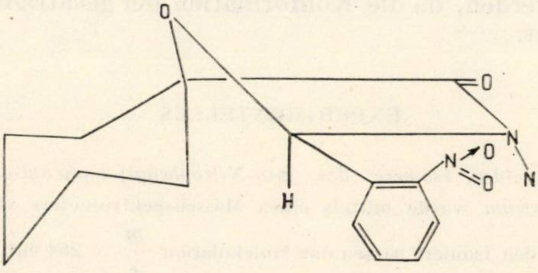
---

[5] M. Hanack, *Conformation Theory, Academic Press New York, London*, 1965.

Umkristallisieren trennbar sind, dargestellt werden. Das IIb-Isomere wird leichter gebildet und kann auf verschiedenen Wegen in IIa umgewandelt werden.[2]

Durch Acetylieren bilden beide Isomere dasselbe N-Monoacetylderivat, was darauf hinweist, daß dieser Reaktion die Umwandlung des einen Isomeren in den anderen vorangeht.[2]

Die Untersuchung der Molekülmodelle zeigt, daß bei IIb eine sterische Hinderung auftritt, welche die Substitution des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch die Acetylgruppe nicht gestattet. Gleicherweise kann erklärt werden, warum das Spiro-oxazolidon VI, dessen wir die Struktur ähnlich IIb angeben ; im Gegensatz zu allen übrigen synthetischen Oxazolidonen-(4), welche sowohl N-Acetyl- als N-Methylderivate lieferten, nicht acetyliert werden konnte.



VI

In diesem Falle, da es sich um ein Spiro-oxazolidon handelt, ist ein Übergang in den acetylierbaren Isomeren ausgeschlossen.

Die Konformationen von IIa und IIb werden durch die Ergebnisse der ausgeführten physikalischen Bestimmungen ebenfalls unterstützt. Aus den Massenspektren war ersichtlich, daß ihr Fragmentierungsmechanismus praktisch identisch ist ; die Ergebnisse der Untesurchungen ihrer Kristallstrukturen mit Hilfe von Debye- Scherrer-Analysen bestätigten ebenfalls die Identität derselben *, auch decken sich die UV-Spektren der beiden Isomere und lassen somit keine Unterscheidung zu. Die Dipolmomente der beiden Isomere hingegen sind 1,662 D für IIa bzw. 1,192 D für IIb. Die beiden Isomere unterscheiden sich voneinander auch bei der polarographischen Reduktion der Nitrogruppe, welche für IIb bei einem mit 74 mV weniger negativen Halbwellenpotential als für II a liegt.[6] Die leichtere Reduktion des Isomeren IIb erklärten wir durch Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke (zwischen der Nitro- und der NH-Gruppe des Heterocyclus), die bei IIa nicht zustande kommen kann da die *o*-nitrosubstituierte Phenylgruppe axial orientiert und dadurch räumlich von der NH-Gruppe entfernt ist. Die Tatsache, daß sich Isomer IIb unter milderen Bedingungen bildet und nicht acetylieren läßt ist in Übereinstimmung mit oben angeführter Möglichkeit einer Chelatisierung.

---

* Für die röntgenographische Analyse danken wir Dr. Iosif Imreh, Universität Cluj.

[6] M. IONESCU und C. MAKKAY, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1968**, 5.

Das an KBr-Preßlingen aufgenommene IR-Spektrum beider Isomere zeigt an, daß im festen Zustand die NH-Gruppe zwischen molekulare Wasserstoffbrücken mit der Carbonylgruppe bildet. Die NH-Valenzschwingung für Isomer IIb ist im Vergleich zu IIa verschoben, was einer zwischenmolekularen Wasserstoffbrücke zugeschrieben werden kann. Die Analyse des NMR-Spektrums (in $CDCl_3$ aufgenommen) ermöglicht eine klare Unterscheidung der beiden Protonen an C_2 und C_5 des Oxazolidon-(4)-Heterocyclus.

Diese vorläufigen IR- und NMR-spektroskopischen Daten werden vervollständigt werden, da die Konformation der gesättigten Pentacyclen wenig bekannt ist.

EXPERIMENTELLES

Spektralanalyse der beiden Isomere des 2-(o-Nitrophenyl)-5-phenyl-oxazolidons-(4) (II)

Das Massenspektrum wurde mittels eines Massenspektrometers vom Typ AIEMS 9 aufgenommen. Die beiden Isomere weisen das Molekularion $\frac{m}{e} = 284$ auf.

Bei Molekulargewichtbestimmungen [2] nach der Rast-Methode bei Verwendung von Kampfer als Lösungsmittel werden annähernd richtige Werte gefunden, u.zw. für IIa 262,37 und 301,05 für IIb (zum Vergleich: 284,85, der für $C_{15}H_{12}O_4N_2$ berechnete Wert).

Die UV-Spektren wurden mit einem Spektrofotometer Universal VSU1 (Zeiss) aufgenommen. Das Elektronenspektrum der beiden Isomere weist ein identisches Maximum bei 253 mμ auf.

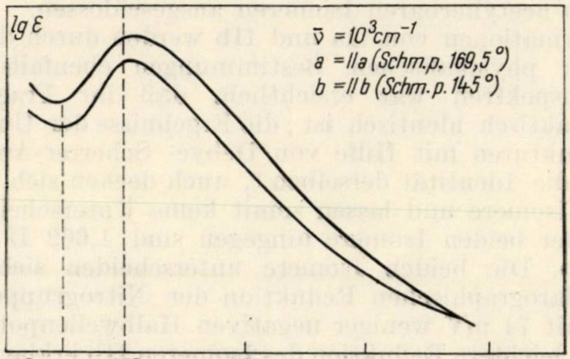


Abb. 1. — Das Elektronenspektrum der Isomere.

Röntgenographische Untersuchung der Isomere IIa und IIb

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Röntgenogramme der Isomere IIa, vom Schmp. 169,5°, mit 1 notiert, und IIb, vom Schmp. 145°, mit 2 notiert, aufgezeichnet.

Tabelle 1

Die Ergebnisse der Röntgenogramme der Isomere IIa und IIb

Nr.	1		2	
	d/n	Intensit.	*d/n*	Intensit.
1	10,992	8	10,597	8
2	8,890	8	8,890	8
3	8,100	7	8,229	7
4	6,874	4	6.939	4
5	6,473	8	6,343	8
6	5,953	7	5,842	7
7	5,599	9	5,415	9
8	5,128	10	5,047	10
9	4,457	6	4,672	6
10			4,353	6
11	4,226	9	4,171	9
12	3,962	10	3,950	10
13	3,749	7	3,721	7
14	3,568	7	3,557	7
15	3,381	9	3,409	9
16	3,168	7	3,409	9
17	3,041	3	3,033	3

Bestimmung der Dipolmomente der Isomere IIa und IIb

Die Bestimmungen wurden in Dioxanlösungen bei 20° mittels eines DKM 600 RL ausgeführt. Die Ergebnisse sind aus Tabellen 2 und 3 ersichtlich :

Die graphische Darstellung der Polarisation von IIa und IIb P_2 abhängig von der Molarfraktion x_2 ist in Abb. 2 veranschaulicht.

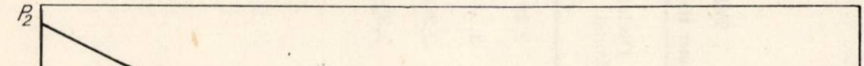


Abb. 2. — Die graphische Darstellung der Polarisation von II a und II b P_2 abhängig von der Molarfraktion x_2.

Tabelle 2

Isomer IIa mit Schmp. 169,5°

Molarfraktion x_2	Dichte, d_{12}	Mol. Gew. M_{12}	Kapazit. C_{12}	Dielekt. konst. D_{12}	Polarisation			P_∞	Mol. refr. R_2	Dipol-moment. D
					Lösung P_{12}	Lösungsmittel P_1	Subst. P_2			
0,0152	1,0291	91,09060	78,20	2,2914	26,5542	25,0336	125,09			
0,0365	1,0311	94,10087	77,50	2,3100	27,7927	25,0336	115,48			
0,0586	1,0316	99,62955	77,00	2,3435	29,5527	25,0336	102,15			
0,0855	1,0320	106,02420	76,60	2,3345	31,6429	25,0336	99,11	128,50	70,10	16,62

	D	C	n
Dioxan	2,235	80,4	1,4225
Toluol	2,340	76,4	1,4960
IIa	1,662		1,4250

Tabelle 3

Isomer IIb mit Schmp. 145°

Molarfrakt. x_2	Dichte d_{12}	Mol. Gew. M_{12}	Kapazit. C_{12}	Dielektr. Konst. D_{12}	Polarisation				Mol. refr. R_2	Dipol moment. D
					Lösung P_{12}	Lösungsmittel P_1	Subst. P_2	P_∞		
0,0153	1,0309	91,11027	79,50	2,2597	26,1296	25,0336	98,46			
0,0301	1,0313	94,02217	79,00	2,2705	27,1134	25,0336	94,12			
0,0585	1,0317	99,60987	78,20	2,2914	28,9638	25,0336	91,11			
0,0854	1,0319	104,90246	77,40	2,3127	30,5398	25,0336	89,50	99,75	69,78	1,192

	D	C	n
Dioxan	2,235	80,4	1,4225
Toluol	2,340	76,4	1,4960
IIb	1,192		1,4250

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1123–1127 (1971)

STUDIES OF THE BIURET REACTION. IV*)

THERMOGRAVIMETRIC AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSES OF THE ANIONIC COPPER (II)-SUCCINIMIDE COMPLEXES CONTAINING ALKALINE CATIONS

G. OSTROGOVICH and MARIA NUȚIU

Department of Organic Chemistry, Polytechnic Institute "Traian Vuia", str. Bocşa nr. 6
Timişoara, Romania

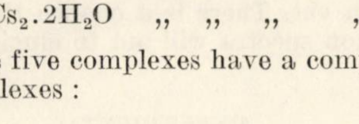
Received December 18, 1970

The work refers to the anionic copper(II)-succinimide complexes first obtained by Tchugaeff in 1907, with the general formula $[CuSu_4]Me^I_2 \cdot nH_2O$, in which Su is succinimide, Me^I = Li, Na, K, Rb, Cs, and n = 1, 5, 6, 2, 2, respectively. The first two compounds do not belong to the biuretic type complexes because of their blue colour. The last three, on the contrary, present the characteristic red-violet colour. The activation energies of the dehydration reactions were determined. Thus, it was possible to point out the different way of binding water molecules in the crystal and, consequently, the different structure. The dehydration of the copper(II)-sodium complex, the only one which evolves in stages, is, at the same time, characterized by more intricate and peculiar aspects, permitting to find a curious crystalline dimorphism of the anhydrous product (a grey form and a violet one).

The following copper(II)-succinimide complexes obtained by Tchugaeff[1] in 1907 are the subject of this study :

I $[Cu(Su)_4]Li_2 . H_2O$ of blue-ultramarine colour
II $[Cu(Su)_4]Na_2 . 5H_2O$,, ,, ,, ,,
III $[Cu(Su)_4]K_2 . 6H_2O$ of red-violet colour
IV $[Cu(Su)_4]Rb_2 . 2H_2O$,, ,, ,, ,,
V $[Cu(Su)_4]Cs_2 . 2H_2O$,, ,, ,, ,,

Although all these five complexes have a composition correspondent to the biuret type complexes :



the first two terms, (I) and (II), are an exception to this type because of their blue colour, while the next terms (III), (IV) and (V) have the red-violet colour characteristic of the biuret type. As (I) and (II) crystallize

---

*) Note III : Bul. St. Tehn., seria Chimie, Inst. Politehnic, Timişoara, **2** (1970).

[1] L. TCHUGAEFF, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 1973 (1907).

with an odd number of water molecules, and (III), (IV) and (V) crystallize with an even number of water molecules, one may suppose that this odd or even number of water molecules depends on the intimate structure of the complex at the level of the central atom which determines, also, the differentiation of colour. But there were obtained, also, other copper(II) complexes of this type with cyanuric acid,[2] and it has been ascertained that in these complexes the number of molecules of water bound does not influence the colour at all. On the other hand, it is known that a complex like copper(II)-sodium tetracyanurate hexa-hydrate of a red-violet colour loses with rather great difficulty the six molecules of water and, depending on the conditions chosen, two anhydrous products may be obtained, one unstable of steel-blue colour, and the other stable and of a red-violet colour.[3]

To elucidate the structure of these complexes it was necessary to study their behaviour during dehydration (studied only summarily and inconclusively by Tchugaeff), specifying the way in which the molecules of water are bound and the modifications occurring at their loss. To this purpose, at the beginning, a derivatographic study was carried out, which allowed to find that the molecules of water are differently bound in the complexes of the studied series.

While the last three terms of the series, (III), (IV) and (V) lose all molecules of water rather easily and in a single stage, keeping their red-violet colour even in the anhydrous state with a more light taint for (III) and (IV), and a more deep one for (V), the first two terms, (I) and (II), lose the water with rather great difficulty. But even between these compounds there are great differences : (I) which has only one molecule of water loses 2/3 more easily and does not change its blue colour ; the rest of it is lost with rather great difficulty (the colour still preserves), but the anhydrous product decomposes then very easily at its formation temperature. The term (II) loses its five molecules of water in three stages and it changes its blue colour into violet from the very beginning. Thus, a trihydrate and a monohydrate both violet, and two anhydrous products, one violet metastable and another one, grey and stable, were observed.

As for the way in which the molecules of water are bound, we cannot make any assumption yet. There is a chance that X-ray spectra as well as electronic absorption spectra will aid to elucidate this problem.

EXPERIMENTAL

The complexes have been prepared according to the data of literature,[1] and their purity has been checked by chemical analysis.

The derivatographic study has been carried out with a Paulik-Paulik-Erdey derivatograph. In all cases the heating rate was of 12°/min. The activation energies have been calculated according to Freeman and Carroll.[4]

---

[2] G. Ostrogovich and M. Nuţiu, *Note V*, (in press).

[3] A. Ostrogovich and G. Ostrogovich, "Atti del V Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Aplicata", Sardegna — Maggio e Giuno, 1935 p. 431 ; *Chem. Zentr.*, **1937**, I, 2146.

[4]. E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

RESULTS AND DISCUSSIONS

The figures 1–5 represent the derivatograms of the five complexes.

In the case of complex (I), its only molecule of water is lost in a very great temperature range: 60–180°. The anhydrous product is not stable at 180°, it begins to decompose instantly.

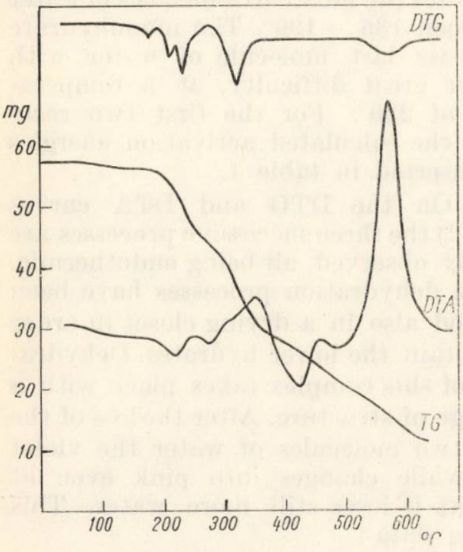


Fig.1. – Derivatogram of the complex $[Cu(Su)_4]Li_2.H_2O$.

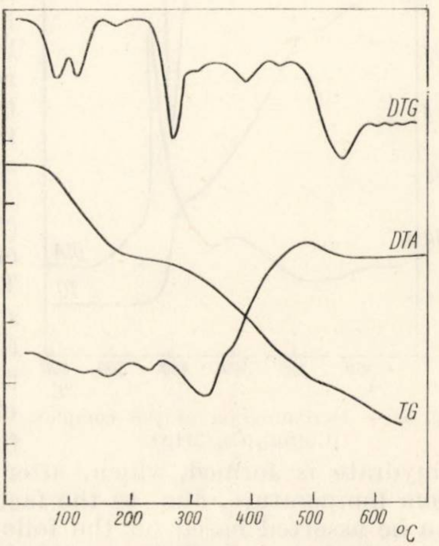


Fig. 2. – Derivatogram of the complex $[Cu(Su)_4]Na_2.5H_2O$.

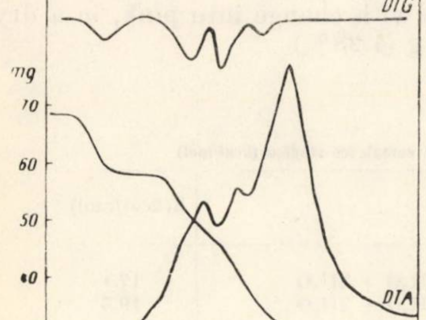


Fig. 3. – Derivatogram of the complex $[Cu(Su)_4]K_2.6H_2O$.

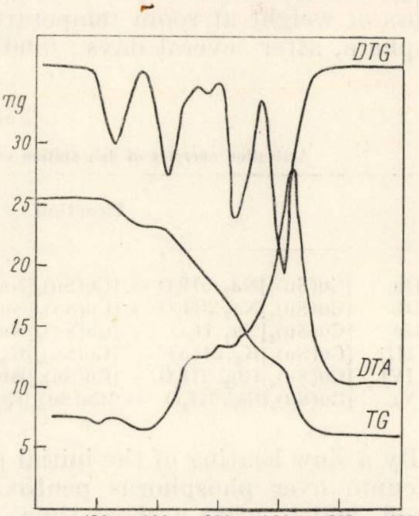


Fig. 4. – Derivatogram of the complex $[Cu(Su)_4]Rb_2.2H_2O$.

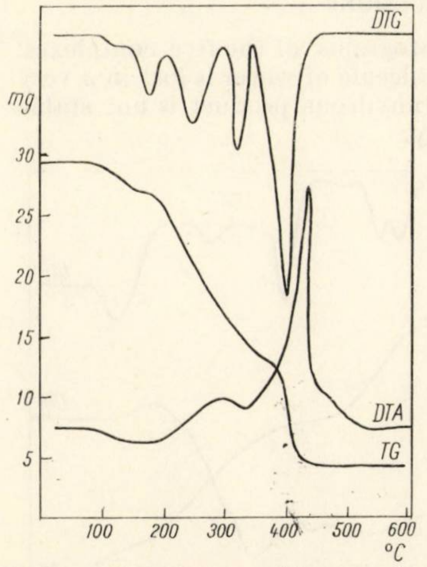


Fig. 5. — Derivatogram of the complex $[Cu(Su)_4]Cs_2 . 2H_2O$.

The (II) complex loses its five molecules of water in the following way : between 45—130° the first two molecules of water are lost with a rather slow dehydration rate, the trihydrate obtained loses the next two molecules of water between 135 — 190°. The monohydrate loses its last molecule of water with rather great difficulty, at a temperature of 220°. For the first two reactions the calculated activation energies are inserted in table 1.

On the DTG and DTA curves (fig. 2) the three successive processes are clearly observed, all being endothermic. These dehydration processes have been studied also in a drying closet in order to obtain the lower hydrates. Dehydration of this complex takes place with a change of structure. After the loss of the first two molecules of water the violet trihydrate is formed, which, after a while changes into pink even at room temperature, due to the fact that it loses still more water. This can be asserted based on the following data :
The initial pentahydrate quantity : 0.1002 g.
The loss of weight at 130°, with the change of blue into violet : 0.0061 g (6.08 %), calculated for $2H_2O$ — 6.08 %.
The loss of weight at room temperature with change into pink, in a dry atmosphere, after several days : 0.0012 g (1.28 %).

Table 1

Activation energies of dehydration of the complexes studied (kcal/mol)

	Reaction	E(kcal/mol)
IIa	$[Cu(Su)_4]Na_2 . 5H_2O \rightarrow [Cu(Su)_4]Na_2 . 3H_2O + 2H_2O$	17.1
IIb	$[Cu(Su)_4]Na_2 . 3H_2O \rightarrow [Cu(Su)_4]Na_2 . 1H_2O + 2H_2O$	19.3
IIc	$[Cu(Su)_4]Na_2 . H_2O \rightarrow [Cu(Su)_4]Na_2 + H_2O$	—
(III)	$[Cu(Su)_4]K_2 . 6H_2O \rightarrow [Cu(Su)_4]K_2 + 6H_2O$	18.0
(IV)	$[Cu(Su)_4]Rb_2 . 2H_2O \rightarrow [Cu(Su)_4]Rb_2 + 2H_2O$	23.7
(V)	$[Cu(Su)_4]Cs_2 . 2H_2O \rightarrow [Cu(Su)_4]Cs_2 + 2H_2O$	23.2

By a slow heating of the initial pentahydrate at 160—170°, or better in vacuum over phosphorus pentoxide, at 140°, the violet product is obtained, which, after a short time, changes its colour into grey at the ordinary temperature. The grey anhydrous product is obtained in the same way but by a more rapid heating. Thus, this copper (II)-sodium complex is found to present complications in its behaviour, i.e. a dimorphism similar to that of the copper (II)-sodium tetracyanurate,[3] with the difference, however, that in this case, the dimorphism, which is still to be characterized, has a pattern different to that of the cyanuric complex.

From figures 3, 4 and 5 it may be observed that the molecules of water contained by (III), (IV) and (V) complexes are lost in a single stage. In the case of (III) the water is bound more weakly and its loss begins at 50°. In the case of (IV) and (V), though there exist only two molecules of water, they are more closely (and it seems, identically) bound. All these compounds maintain their violet colour even in the anhydrous state.

The above mentioned data show that the molecules of water are not identically bound in each of the studied complexes. Thus, we consider that the formation of the "biuret" type complexes depends at least partially on them.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 7, 1123–1127 (1971)

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumanie de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1971 SEP 15

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

I. ZUGRĂVESCU et L. STOICESCU CRIVETZ, **Polimeri heterociclici** (Polymères hétérocycliques), 1971, 190 p., 9,50 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes +2 pl., 41 lei, IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 30 lei.

I.P.I. c. 2431

43 426

Lei 25.–

F 1103

04

PETERALVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 16
N° 8
Août 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 16, *8*, 1129–1276 (1971), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

I. G. MURGULESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. EM. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; Pr G. OSTROGOVICI, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, D. I. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à Întreprinderea de Comerţ Exterior «LIBRI», Boîte postale 134 — 135, Bucarest, Roumanie.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 16, N° 8 Août 1971

Page

V. EM. SAHINI, MARIANA DOBRESCU and C. BENDIC, Electronic structure and electronic spectra of carbazole positive ions . . . . 1131—1136

R. M. ARCHIBALD and P. G. PERKINS, SCMO calculations on some compounds containing the P—O bond . . . . 1137—1144

D. I. MARCHIDAN and M. CIOPEC, High temperature enthalpy and related thermodynamic function of UO_{2+x} . . . . 1145—1154

RAMÓN CARBÓ, A generalized perturbation theory theorem . . . . 1155—1156

H. C. GAUR and S. K. JAIN, On the applicability of the free volume model to electrical conductance in molten potassium nitrate — barium nitrate mixtures . . . . 1157—1163

T. CHIRULESCU and E. SEGAL, Oxygen adsorption on two spinel ferrites . . . 1165—1169

N. PETRESCU, The density of the liquid alloys in the bismuth—indium system 1171—1177

ANGELA GEANGU MOISIN, The oxidation of tungsten in air . . . . 1179—1183 R

CS. VÁRHELYI and J. ZSAKÓ, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes. XXXV. Formation of the 1,2-$[Co(en)_2\,Br\,pyridine]^{2+}$ complex ion and its aquation kinetics in acid solutions . . . . 1185—1192

RALUCA RIPAN, V. SĂCELEAN und N. PASCU, Anwendung der β-Rückstrahlung bei der Bestimmung der relativen Konzentration im Falle der Trennung des UO_2^{2+} von einigen begleitenden Elementen auf einer Mikrokolonne mit dem Kationenaustauscher CS-3 . . . . 1193—1196

B. W. FITZSIMMONS, ANA KLEINSTEIN, N. J. SEELEY and G. A. WEBB, An investigation of some iron complexes with pyridine carboxylic acids . . 1197—1202

N. S. BIRADAR and V. H. KULKARNI, A spectroscopic study of oxovanadium (V) complexes with bidentate and tridentate Schiff bases. . . . . 1203—1210

D. COSTACHE and S. SASU, Kinetic study of the reaction $KBrO_3$—eriochrome blue P—V^{5+} and kinetic determination of ultramicroquantities of vanadium 1211—1216 R

DIANA GIURGIU, LUCIA ROMAN, I. POPESCU et AGLAIA CIOBANU, La réactivité des combinaisons d'arylaluminium et d'aryzinc envers des bases Lewis qui contiennent des éléments du Ve groupement. Combinaisons arylaluminium- et arylzinc-aminophosphiniques . . . . 1217—1222

M. IOVU, Aromatic bis-ethers. I. The condensation of sodium phenoxide and cresoxides with dichloromethylated derivatives . . . . 1223—1229 R

GH. CIUHANDU und AL. TÎRNĂVEANU, Decarbonylierungsreaktion. III. Die Decarbonylierung des Formamids und einiger seiner Abkömmlinge . . . 1231—1235 R

Rev. Roumaine Chim. **16**, *8*, p. 1129—1276 (1971), Bucarest

Page

SCHELY AVRAMOVICI, I. DRUŢĂ, I. GABE and I. ZUGRĂVESCU, On some derivatives of the hydrazynocarboxylic acid . . . . 1237—1246

LUCREŢIA I. POPA et ELENA BEKE, Détermination spectrale du hafnium dans l'oxyde de zirconium . . . . 1247—1253

GH. I. JINESCU, Equation of the minimum fluidization rate in conditions of vibration . . . . 1255—1268 R

M. RĂILEANU, MARINA OLTENEANU, ILEANA RADULIAN, C. VOLANSCHI, A. TURCU and H. CĂLDĂRARU, Donor-acceptor complexes. I. Charge transfer complexes of 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5-oxide and 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5,5-dioxide with carbazole, anthracene, phenanthrene, phenothiazine and N-methyl-phenothiazine . . . . 1269—1275

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1131–1136 (1971)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1882

ELECTRONIC STRUCTURE AND ELECTRONIC SPECTRA OF CARBAZOLE POSITIVE IONS

V. EM. SAHINI, MARIANA DOBRESCU and C. BENDIC

Physical Chemistry Department, University of Bucharest, d. Republicii 13,
Bucharest, Romania

Received March 24, 1971

The visible and ultraviolet spectra of both carbazole radical-cation and carbazolium ion are given and interpreted in terms of HMO calculations.

Like the polycondensed aromatic hydrocarbons and heterocycles,[1-8] the carbazole molecule is able to form both the paramagnetic radical-cation (carbazole$^+$) and the diamagnetic carbazolium ion (carbazole -H$^+$).

In the present paper the optical spectra of both these ions were studied and interpreted on the basis of HMO calculations.

I. CARBAZOLE RADICAL (CARBAZOLE$^+$)

1. *Experimental.* The carbazole radical-cation was obtained in an inert atmosphere (N_2) by the oxidation of the basic molecule in anhydrous methylene dichloride with Lewis acids ($FeCl_3$ and $SbCl_5$) ; the radical has also been obtained by the action of HNO_3 traces on carbazole solution in 96% sulfuric acid.

The visible and ultraviolet spectra have been recorded with Unicam SP-500 and Specord UV-VIS spectrophotometers.

The ultraviolet spectra of the radical-cation and of the neutral molecule are presented in figure 1 ; in this range the ion shows a single characteristic band at 355 nm ; all the other bands are common with those of

---

[1] W. I. Aalbersberg, G. J. Hojtink, E. L. Mackor and W. P. Weijland, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3049.

[2] V. Gold and F. L. Tye, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2172.

[3] Y. Yokozawa and I. Miyashita, *J. Chem. Phys.*, **25**, 796 (1956).

[4] S. I. Weissman, E. de Boer and J. J. Conradi, *J. Chem. Phys.*, **26**, 963 (1957).

[5] A. Carrington, F. Dravnieks and M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 947.

[6] H. Kon and M. S. Blois, *J. Chem. Phys.*, **28**, 743 (1958).

[7] J. A. Grace and M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 958.

[8] C. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3264 (1954).

the parent compound.[9,10] In the visible spectrum, the radical-cation presents a strong band centered at 610 nm, which is shown both by carbazole — Lewis acids solutions and by the ion prepared by the action of HNO_3 traces on carbazole solution in 96% sulfuric acid (Figure 1).

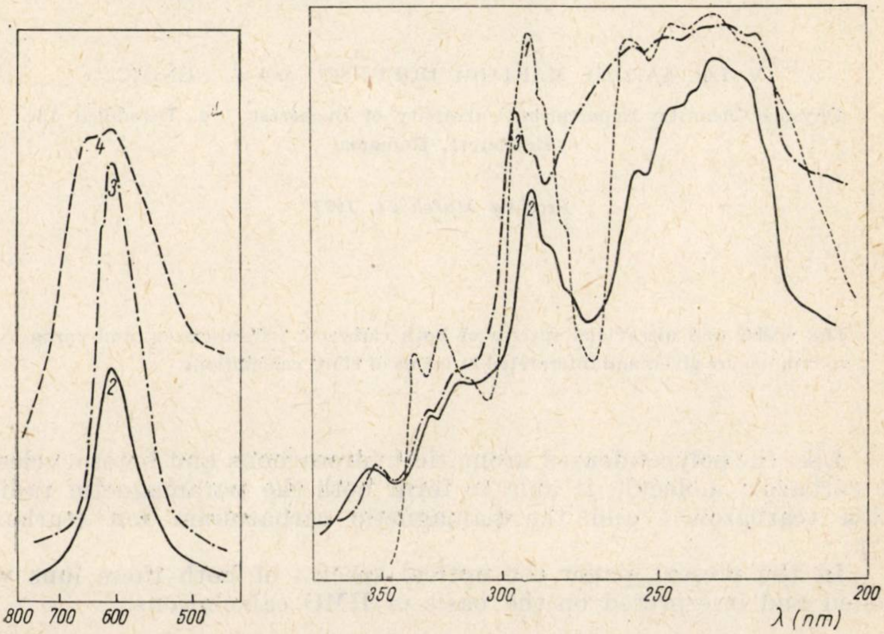


Fig. 1. — Ultraviolet and visible spectra of carbazole and carbazole radical-ion. *1*, carbazole; *2*, carbazole — $FeCl_3$; *3*, carbazole — $SbCl_5$; *4*, carbazole — H_2SO_4 — HNO_3.

The placing of this band in the range indicated by Alfimov and Smirnov[11] for the photochemically obtained cation proves that oxidation products of carbazole with strong electron acceptors, like Lewis acids, are radical-cations and not charge-transfer complexes; the latter result from the interaction of the molecule with weak electron acceptors like picric acid, tetrachlorophthalic anhydride, chloranil, TNB[12] etc.

2. *HMO calculations*. The HMO treatment of the radical-cation has been carried out taking into account the appearance of a positive charge on the nitrogen atom.

[9] a W. A. Schroeder, P. E. Wilcox, K. N. Trueblood and A. O Dekker, *Analyt. Chem.*, **23**, 1740 (1951).

b B. L. Van Dunren, *J. Org. Chem.*, **26**, 2955 (1961).

c N. Mataga, Y. Torihashi and K. Ezumi, *Theor. Chim. Acta*, **2**, 158 (1964).

d E. Merkel, *Ber. Bunsensgesellschaft Phys. Chem.*, **69**, 716 (1965).

e C. A. Pinkham and S. C. Wait, *J. Mol. Spectroscopy*, **27**, 326 (1968).

[10] V. Em. Sahini, C. Bendic and M. Dobrescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1795 (1970).

[11] A. V. Alfimov, I. Bateha and V. A. Smirnov, *Kinetika Kataliz*, **7**, 766 (1966).

[12] R. Beukers and A. Szent-Györgyi, *Rec. Trav. chim.*, **81**, 255 (1962).

Table 1 presents the calculated excitation energies obtained with the parameter set which gives the best agreement with those observed. $h_{N} = 2.0$; $h_{C(\dot{N})} = 0.18$ and $k_{C\dot{N}} = 1.1$).

Table 1

Experimental and theoretical electronic transitions of carbazole radical-ion

$h\nu$ exp. (eV)		$h\nu$ calc.(eV) $\beta = -2.4$ eV
carbazole—$FeCl_3$	carbazole—$SbCl_5$	
3.49	3.53	3.55
3.70	3.70	3.62
4.25	4.15	4.37
5.28	5.28	5.01

Despite the simplicity of the Hückel approximation, the agreement between the theoretical results and the experimental ones shows that the set of parameters used in our calculations accounts satisfactorily for the differences between neutral and ionic states.

Figure 2 presents the molecular diagram for carbazole radical in the ground state, showing the distribution of the positive charge on the whole molecule.

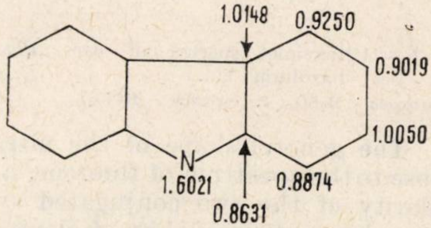


Fig. 2.—Molecular diagram of carbazole radical-ion.

II. THE CARBAZOLIUM ION — CARBAZOLE — H⁺

1. *Experimental.* The behaviour of carbazole in 96% H_2SO_4 and 70% $HClO_4$ has been studied.

Initially in sulfuric solution carbazole forms predominantly the protonated species, the carbazolium ion, just like its homologs pyrrole and indole. For the latter, IR and NMR measurements [13,14] have shown that protonation occurs predominantly at position 3 or 2 of the pyrrolic ring ; as for carbazole, where these positions are occupied, it may be expected that protonation occurs at the nitrogen.

To prove this, the NMR spectrum of the protonated species has been recorded ; it supports the hypothesis of nitrogen protonation by the lack of the signal of methylenic protons.

[13] R. L. Hinman and I. B. Whipple, *J. Amer Chem. Soc.*, **84**, 2534, (1962).

[14] J. Abraham, E. Bullock and S. S. Mitra, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1859 (1959).

The absorption spectra of carbazole in 96% H_2SO_4 and in 70% $HClO_4$ show initially the carbazolium ion maxima: two strong, structured bands at 209 and 256 nm in the 200—300 nm range (Figure 3) and two bands in the 300—800 nm range at 315 and 417 nm (Figure 4).

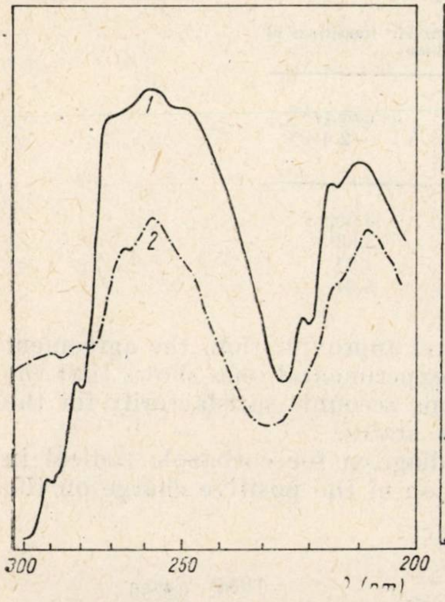


Fig. 3. — Ultraviolet spectra of carbazolium ion.
1. carbazole — H_2SO_4; 2. carbazole — $HClO_4$.

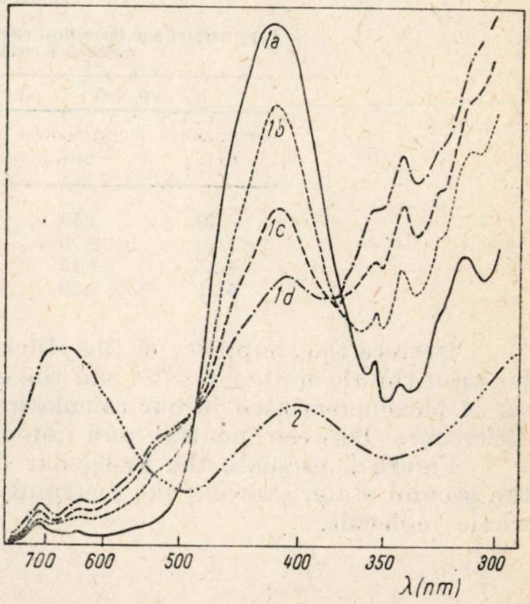


Fig. 4. — Visible spectra of carbazolium ion.
1. carbazole — H_2SO_4: a) $t = 0$ min, b) $t = 30$ min c) $t = 60$ min, d) $t = 90$ min. 2. carbazole — $HClO_4$.

The general shape of the ultraviolet spectrum of carbazolium ion is close to the spectrum of fluorene, a fact which could be explained by the similarity of the two conjugated systems; nitrogen protonation brings about a hypsochromic shift of about 30 nm of both ultraviolet bands (285 and 231 nm) of the parent compound.

The sulfuric solution is unstable, the change of the absorption spectra showing the disappearance of the protonated species. The spectrum of the sulfuric sample in the 300—800 nm range was recorded at four different times (Figure 4); one can notice the strong diminution in time of the characteristic 417 nm band, as well as the transformation of the 315 nm maximum into a vanishing shoulder.

The changes in the shape of the absorption spectrum of the sulfuric sample prove the complex character of the processes occurring in solution.

Thus polymerization could serve as an explanation for the enhancement and broadening of ultraviolet bands.

On the other hand, the presence, of a weak shoulder at 630 nm, as well as that of the maxima at 356, 341 and 320 nm, which appear also in the spectrum of the radical ion, could be assigned to some small amounts of carbazole$^+$ present in the sulfuric solution. Due to its strong oxidizing character, the presence of small quantities of HNO_3 determines the quantitative appearance of the radical-ion. On may notice that the spectrum of the perchloric solution does not present the characteristic bands of the radical ion.

The visible spectrum of the sulfuric sample shows also a weak band at 725 nm, which was assigned to the dicarbazil radical-ion; this band appears also in the spectrum of carbazole solution in 70% $HClO_4$ with a higher intensity, probably owing to the stronger oxidizing character of the perchloric acid (Figure 4).

The assignment of this band to the dicarbazil radical-ion is supported by its enhancement with the decrease of the temperature (Figure 5) (low temperatures favouring dimer formation).

The intensity of the 725 nm band increases also if the sulfuric sample is UV irradiated (Figure 5); this proves the increase of the amounts of dicarbazil radical-ion in the solution, as a result of a photochemical reaction.

Another proof for our assignment is provided by the appearance of a strong 725 nm band in the spectrum of dicarbazil radical-ion prepared by a method similar to Iles and Ledwith [15] by the oxidation of the parent molecule with $K_3[Fe(CN)_6]$ in 70% $HClO_4$ (Figure 5).

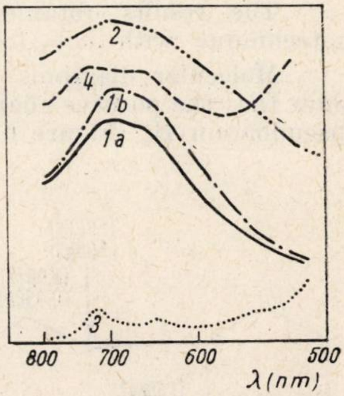


Fig. 5. — Visible spectra of dicarbazil radical ion.

1, carbazole – $HClO_4$ at different temperatures; a) t = 20°C, b) t = 10°C; 2, carbazole – $HClO_4$ – K_3 $[Fe(CN)_6]$; 3, carbazole – H_2SO_4; 4, carbazole – H_2SO_4 irradiated with ultraviolet light.

2. *M. O. calculations*. The M. O. treatment of the carbazolium ion has been carried out in two ways. We used first an inductive model, based on the idea that by nitrogen protonation its electrons are completely removed of the aromatic conjugation.

Hückel molecular orbital calculations were carried out with a 12 electrons on 12 centers model with $h_{C(N)} = 0.9$ (Table 2).

Table 2

Experimental and theoretical electronic transitions of carbazolium ion

$h\nu$ exp. (eV)	$h\nu$ calc. (eV) inductive model ($\beta = -2.4$ eV)	$h\nu$ calc. (eV) hyperconjugative model	
		I ($\beta = -2.4$ eV)	II ($\beta = -2.4$ eV)
2.98	3.02	2.96	3.07
3.94	4.08	3.78	3.79
4.85	4.88	4.80	4.80
5.94	6.09	5.96	5.87

---

[15] D. H. Iles and A. Ledwith, *Chem. Comm.*, **26**, 498 (1968).

In treating carbazolium ion we used also a hyperconjugative model,[16-18] considering that hyperconjugation occurs between the NH_2^+ group and the remaining electrons of the conjugated system. For the beginning, HMO calculations were carried out considering that the 14 electrons occupy the MO's resulting from the linear combination of the 13 $2p_\pi$ orbitals with the quasi-π orbital of the pseudoatom H_2.

The nitrogen parameters were the same as for the basic molecule ($h_N = 1.6$ and $k_{CN} = 1$)[10]; for the pseudoatom H_2 two sets of parameters were used : $h_{H_2} = 0$, $k_{NH_2} = 2.4$ (I) and $h_{H_2} = -0.25$, $k_{NH_2} = 2.4$ (II).

The results obtained in this way have been optimized using ω-technique with $\omega = 1.4$[19] (Table 2).

Molecular diagrams of the carbazolium ion in the ground state show that the positive charge is strongly localized on nitrogen and on the pseudoatom H_2 (Figure 6).

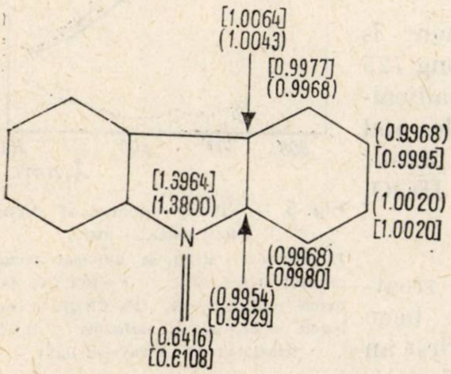


Fig. 6. – Molecular diagrams of carbazolium ion.
set I round brackets; set II, square brackets.

In order to characterize the hyperconjugative contribution to the stability of this system, hyperconjugation energy has been calculated. For the two parameter sets the following values were obtained : −27.2 kcal/mol (set I) and −26.9 kcal/mol (set II). These values are of the same magnitude order with those obtained for carbonium ions. The results of the present calculations show the possibility, also revealed by Bishop and Hirotoshi Ito,[20] to use the hyperconjugative model for $=NH_2^+$ and $-NH_3^+$ groups similarly as for $=CH_2$ and $-CH_3$ groups.

[16] S. Ehrenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4493 (1961).

[17] S. Ehrenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2681 (1962).

[18] N. Muller, L. Pikett and R. S. Mullikan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4770 (1954).

[19] A. Streitwiesser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4123 (1960).

[20] D. Bishop and Hirotoshi Ito, *Theor. Chim. Acta*, **16**, 377 (1970).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1137–1144 (1971)

SCMO CALCULATIONS ON SOME COMPOUNDS CONTAINING THE P–O BOND

R. M. ARCHIBALD and P. G. PERKINS

Department of Pure and Applied Chemistry University of Strathclyde,
Glasgow, C.1 Scotland

Received February 1, 1971

The valence electronic structures of a number of compounds containing the P–O bond are calculated by an SCMO method. It is found that the results for PH_3 and PH_3O are in satisfactory agreement with those of *ab initio* calculations. The P–O bond in PH_3O is highly polar but this polarity is reduced by substitution of methyl groups for H atoms. The stability of the known isomer of phosphorous acid, HP (O) $(OH)_2$, over the isomer $P(OH)_3$ is attributed to the lower nuclear repulsion energy of the former.

INTRODUCTION

The chemical behaviour of phosphorus in its compounds poses some interesting problems, *e.g.*, the nature of the P–O bond has been a matter of controversy for some time. In the oxide series, PH_3O does not appear to exist but Me_3PO is well known. Furthermore, the P–O bond in such compounds would intuitively be expected to have considerable π character, possibly of the $d_\pi - p_\pi$ type. The chemical and physical properties expected as a result of this are not, however, clearly manifest.

There are two possible geometric structures for phosphorous acid (Figure 1) and, of these, the dibasic form appears experimentally to be favoured. However, the alkyl esters of the hypothetical *tribasic* form of the acid are known.

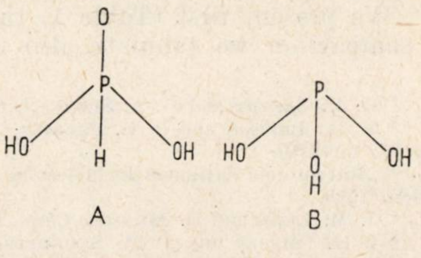


Fig. 1. — Isomers of phosphorous acid

In an attempt to throw light on some of these problems, we have carried out all-valence electron calculations on some of these compounds by a self-consistent molecular orbital method based on the CNDO scheme.[1] Details of the modified technique and its parametrisation have been published previously.[2] Furthermore, whilst our work was in progress, several complete *ab initio* calculations on both phosphine and phosphine oxide, using GTO basis sets, were published. [3-7] From the size of the latter calculations, it is clear that, for large molecules containing second-row atoms, semi-empirical treatments yielding information of value to chemists will be required for some time to come. Hence it is of paramount importance to make comparisons between the results of the two methods because the reliability of CNDO calculations for molecules containing second-row atoms has still to be fully established.

We find that for PH_3 and PH_3O our results are in substantial agreement with those of the more sophisticated treatments and encourage the belief that the CNDO method can be a reliable tool for calculating valence electronic structures.

CALCULATIONAL METHODS

The molecules studied were: PH_3, PH_3O, Me_3PO and two of the geometric isomers of H_3PO_3. Bond lengths and angles, where available, were abstracted from standard compilations. [3]

For PH_3O we assumed the geometry, P¯H = 1.42Å, P¯O = 1.45Å and ∠HPH = 93.5°. Calculations in which the 3*d* orbitals were included or neglected were performed and, in the former case, both diffuse and contracted[2] 3*d* functions were employed. It is difficult to predict *a priori* for any particular second-row atom which form of 3*d* function will be most appropriate in its compounds and indeed, the orbital exponent is bound to vary with the electric field of the atom's environment. Hence, we believe that it is necessary to allow a degree of flexibility in the wave function particularly when the molecules under examination contain highly electronegative atoms such as oxygen.

RESULTS AND DISCUSSION

We present first (Table 1) the principal results for phosphine and for comparison we tabulate also the corresponding data calculated by

---

[1] D. P. Santry and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **47**, 158 (1967).

[2] K. A. Levison and P. G. Perkins, *Theor. Chim. Acta*, **14**, 206 (1969); *Theor. Chim. Acta*, **17**, 1 (1970).

[3] „Interatomic Distances in Molecules and Ions", Chem. Soc. Special Punbl., No. 11, London, 1958.

[4] J. M. Lehn and B. Munsch, *Chem. Comm.*, **1970**, 1327.

[5] I. H. Hillier and V. R. Saunders, *Chem. Comm.*, **1970**, 316.

[6] J. Demuynck and A. Veillard, *Chem. Comm.*, **1970**, 873.

[7] H. Marsmann, L. C. D. Groenweghe, L. J. Schaad and J. R. Van Wazer, private communication.

Lehn and Munsch,[4] Hillier and Saunders,[5] and Demuynck and Veillard.[6] The orbital-orbital bond orders are not listed in table 1 since they are not directly comparable with those of the *ab initio* calculations.

Table 1

Calculated Data for Phosphine

Atomic Populations	Present work			Previous work		
	without *d* orbitals	plus diffuse *d* orbitals	plus contracted *d* orbitals	*a*	*b*	*c*
P $3s$	1.57	1.57	1.57	1.64	1.566	1.54
$3p$	3.44	3.35	3.27	3.48	3.173	3.23
$3d$	—	0.07	0.14	0.26	0.188	0.09
Nett charge on P	−0.01	+0.01	+0.02	−0.32	+0.073	+0.14
Nett charge on H	+0.02	−0.00	−0.00	+0.11	−0.024	−0.04
Energy of highest bonding orbital (eV)	−11.5	−11.6	−11.7	−10.02	—	—

a; Ref. [5];
b; Ref [4];
c; Ref [8].

(*a*) *Charge Distribution*

The figures of Table 1 show that our results, both for charge distribution and ionisation potential, are in good agreement with those stemming from the non-empirical work. The *d* orbital population calculated by us falls in the same region as for the previous work though it seems that even the „contracted'' *d* function we employed is yet too diffuse. Clearly it is a reasonable approximation since exponents for the phosphorus *d* orbital used previously were 0.55 [6], and 0.33.[7] Since these exponents were incorporated in Gaussian-type orbitals our choices of 0.67 and 0.84 [2], for Burns' orbitals, which contain a linear exponent, seem reasonable.

The fact that a contracted *d* function led to better agreement with the *ab initio* calculation implies that, for phosphorus compounds in general, unless there is some special reason why a diffuse $3d$ radial function should be used (as in P_4 itself[8]) the larger orbital exponent should be more appropriate. The participation of the *d* orbitals in the bonding in PH_3 lowers the total energy by $\sim 1\%$. This is considerably less than the proportional lowering by these orbitals in P_2 or P_4. The actual decrease of energy calculated for PH_3 was 2.8 eV (of Lehn : 1.4 eV[4]).

(*b*) *Orbital Energies and Electronic Configuration*

The valence electronic configuration of phosphine is $(a_1)^2\ (e)^4\ (a_1)^2$. The first virtual orbital has *e* symmetry, is centred mainly on the phosphorus atom, and has both 3*d* and 3*p* character. The highest bonding orbital is also chiefly localised on the phosphorus atom and has ~80% 3*p* character. This is in close accord with the findings of Hillier and of Lehn. The energy of this orbital is also in satisfactory agreement with that yielded by Hillier's calculation.

---

[8] R. M. Archibald and P. G. Perkins, *Chem. Comm.*, **1969**, 596.

PHOSPHINE OXIDE AND TRIMETHYLPHOSPHINE OXIDE

The results of the calculations for these two molecules are listed in tables 2 and 3. In keeping with the findings for PH_3, only the results for the contracted *d* orbital calculation are quoted :

Table 2

Calculated Data for Phosphine Oxide

		Present work		Previous work	
Atomic Populations		without *d* orbitals	plus contracted *d* orbitals	*a*	*b*
P	3*s*	1.52	1.51	1.20	—
	3*p*	2.87	2.76	2.36	—
	3*d*	—	0.37	0.36	—
Nett charge on P		+0.61	+0.36	+1.08	+0.245
Nett charge on H		−0.05	−0.01	−0.12	+0.025
O	2*s*	1.64	1.61	1.84	—
O	2*p*	4.81	4.71	4.84	—
Nett charge on O		−0.45	−0.32	−0.72	−0.334
Energy of highest bonding orbitals (a.u.)		−0.33	−0.39	—	−0.379

a ; Ref [6] ;
b : Ref [7] the data in this paper are not analysed into individual *s*, *p*, and *d* populations.

Table 3

Calculated Data for Trimethylphosphine oxide

Atomic Populations		without *d* orbitals	with *d* orbitals
P	3*s*	1.30	1.38
	3*p*	3.10	3.10
	3*d*	—	0.95
Nett charge on P		+0.60	−0.43
O	2*s*	1.46	1.42
	2*p*	5.53	4.50
Nett charge on O		−0.99	+0.08
Nett charge on C		+0.37	+0.31
Average nett charge on H		−0.08	−0.07
Energy of highest bonding orbital (eV)		−19.0	−15.6

We will first consider PH_3O and compare our results with those yielded by the *ab initio* calculations.[6,7] The charge distribution afforded both by our calculations and the nonempirical show that the P—O bond is highly polar : however, the present work agrees with Van Wazer's results[7] rather more closely than with those of Veillard.[6] The polarity of the bond is reduced somewhat when the *d* orbitals are included but there is still a marked charge separation which would be expected to give rise to low-energy states for reaction with either electrophilic or nucleophiles. Another feature of the P—O bond in PH_3O is its strong π component, which may confer pronounced lability on this part of the molecule.

The symmetry ordering (highest to lowest) of the energy levels for the first seven bonding orbitals is $(e)^4\,(a_1)^2\,(e)^4\,(a_1)^2\,(a_1)^2$. This is identical with Van Wazer's order. The energy of the highest bonding levels are also in satisfactory agreement, although the lower eigenvalues tend to deviate more as the energy decreases. The former orbitals (*e* type) have largely oxygen $2p$ character, as is also revealed by Van Wazer's analysis. The bond orders calculated by us are not directly comparable with the *ab initio* values but, like both Veillard and Van Wazer, we find a substantial $2p_\pi$ $3d_\pi$ component of the P—O. bond. The fact that the $3d$ orbitals are involved of course necessitates that the bond be polar, since the overlap regions are in the vicinity of the oxygen atom.

It seems reasonable to conclude that CNDOSCF calculations of the type employed here can provide the same measure of agreement with non-empirical calculations when a molecule contains second-row atoms as when only first-row atoms are involved.[9] A crucial test is, perhaps, whether the same chemical inferences would have been drawn from both types of calculation. In the cases discussed here, the answer to this question is affirmative.

It seems, therefore, that the P—O bond in PH_3O has considerable π character. The electrons in the π bond should be easily accessible to electrophilic attack with subsequent formation of addition products. The expected reactivity may account for the non-existence of PH_3O. It might be expected that the positive charge on phosphorus in PH_3O would be diminished somewhat if electron-supplying groups such as methyl or halogen were substituted for the hydrogens. Substitution of methyl groups, giving Me_3PO, (Table 3) markedly reduces the charge disparity across the P—O bond, the oxygen becoming virtually neutral whilst the phosphorus atom is now negatively charged. A significant point is that this change is apparently engendered by the phosphorus $3d$ orbitals which accept the electron density. The charge transferred to phosphorus by the methyl groups originates from the three carbon atoms which are left positive whilst their hydrogens remain virtually neutral.

The component bond-orders of the P—O bond in Me_3PO reveal that, as in PH_3O, a substantial $3d_\pi$ $2p_\pi$ component appears in this bond. The components of d_{z^2} with $O2s$ and $2p$ are also strongly represented and it seems that the *d* contributions to P—O are virtually, by themselves, responsible for the 4% lowering of the valence orbital energy which is calculated.

---

[9] D. R. Armstrong, B. J. Duke and P. G. Perkins, *J. Chem. Soc.*, **1970**, in print.

The bonding situation in PH_3O and Me_3PO seems consistent with chemical experience of these systems. It is plausible to suggest that the polar and labile $-P=O$ bond in PH_3O accounts for the non-existence of this compound whilst when methyl groups are substituted for hydrogen, there is a charge-evening effect coupled with a decline in the reactivity of the P—O bond.

When the hydrogens of PH_3O are replaced by methyl groups to produce Me_3PO the energy of the highest bonding orbital is increased, whereas in the pair phosphinetrimethylphosphine the reverse effect has been reported.[5] It must be borne in mind, however, that the highest bonding orbitals in the parent compounds PH_3 and PH_3O differ in nature and hence the perturbation would not be expected to have identical consequences.

Table 4

Calculated Data for Isomers of Phosphorous Acid

Atomic populations		Isomer A plus contracted *d* orbitals	Isomer B plus contracted *d* orbitals
P	3*s*	1.48	1.52
	3*p*	2.84	3.25
	3*d*	0.56	0.36
Nett charge on P		+ 0.12	− 0.13
O	2*s*	1.67	1.65
	2*p*	4.55	4.31
Nett charge on O*		− 0.22	+ 0.04
Nett charge on H*		+ 0.00	+ 0.00
Energy of highest bonding orbitals (eV)		−10.75	− 11.82
P—O bond orders			
$3s - 2s$		0.21	
$3p_\sigma - 2p_\sigma$		0.71	
+ $3p_\pi - 2p_\pi$		0.84	
$3d - 3s$		0.35	
$3d_\sigma - 3p_\sigma$		0.21	
+ $3d_\pi - 3p_\pi$		0.81	
Total Energy (eV)		−1113.88	−1106.22

---

* For isomer A these atoms are the unique oxygen and hydrogen;

+ Sum of two near orthogonal π bonds.

The electrons in the highest bonding orbital of PH_3O and Me_3PO are chiefly resident on the oxygen atom. This is consistent with the strong electron-donor properties of Me_3PO, since it is these electrons which will play an important part in any donor-acceptor link with a Lewis acid.

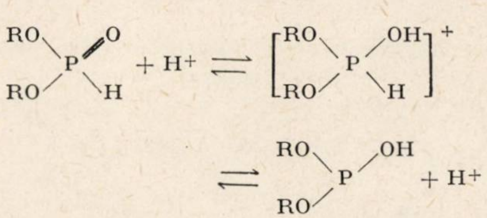
PHOSPHOROUS ACID

In this case there are two main problems, (*a*) to explain why the dibasic form of the acid (isomer A, Figure 1) is the more stable isomer and (*b*) to examine the nature of the P—O bond here also.

Table 4 summarises the most significant results for the systems studied. The contracted *d* orbital form was employed throughout. Calculations in which *d* orbitals were neglected were also carried through but, for brevity, the results are not listed here. The effect of adding in the *d* orbitals can, however, be simply stated. Firstly, as before, the *d* orbitals lower the energy of the systems by ~4%. Secondly, they bring about a moderation of the P—O bond polarity in the same way as occurs in the phosphine oxides.

The most notable point is that isomer A is calculated to be the more stable of the two : this is in agreement with experimental observation. Although the calculations are not sufficiently accurate to alow the energy difference between the two forms to be used quantitatively, nevertheless its smallness is consistent with the interchangeability between the two geometrical structures on formation of the esters. A telling feature of the molecular energies is that although the more symmetrical isomer B has the greater electronic energy of the two, *i.e.*, the bonding forces are greater, the nuclear energy offsets this and reverses the stability trend. Henceforth we shall discuss only isomer A. With regard to the distribution of charge, the phosphorus atom is slightly positive whilst the unique hydrogen and oxygen atoms are neutral and negative, respectively.

The bond orders making up the unique P—O bond are of some interest and they show that the π bonding appears to dominate the situation ; in particular, the d_π p_π pair assumes considerable importance. We should, therefore, expect that this compound would exhibit the chemical characteristics of this type of link. In keeping with our results, the π character of the P—O bond provides a feasible explanation of the phosphite-phosphonate equilibrium which exists in the dialkyl esters of phosphorous acid. [10]



On addition of H^+ formation of phosphonium ion should be favoured against attachment to the well-screened (and positive) phosphorus atom. The labile P—H bond could then undergo scission yielding finally the phosphonate ester.

In the P—H bond itself only limited *d* orbital participation is found, the chief contribution stemming from 3*s* 1*s* and 3*p* 1*s* overlaps.

---

[10] N. L. PADDOCK, "Structure and Reactions in Phosphorus Chemistry", Raj. Inst. Chem. Lecture Series, **2**, 38 (1962).

REPRESENTATION OF THE P–O BOND

The P—O bond in compounds such as are discussed here is frequently represented as P→O. This implies a $\overset{+}{\mathrm{P}}\rightarrow\overset{-}{\mathrm{O}}$ polarity in the linkage. Clearly the nature of the three other attached groups determine whether electrons are 'donated' from P to O in any compound *e.g.* whereas in PH_3O the bond could be interpreted as $\overset{+}{\mathrm{P}}\overline{\rightarrow}\overset{-}{\mathrm{O}}$ such a formation would be inappropriate for Me_3PO in which the oxygen atom is essentially neutral. Furthermore, since the polarity of the P—O bond in PH_3O is unlikely to be further exaggerated by substitution on phosphorus, the formulation P→O is probably the least applicable mode of representing the bond.

We thank the Scottish Education Department for a Maintenance Grant (to R.M.A.). We are also indebted to Dr. A. Viellard and Professor J. R. Van Wazer for communicating their results to us prior to publication.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1145–1154 (1971)

HIGH TEMPERATURE ENTHALPY AND RELATED THERMODYNAMIC FUNCTION OF UO_{2+x}

D. I. MARCHIDAN and M. CIOPEC

Centre of Physical Chemistry
P. O. Box 2103, Bucharest, Romania

Received March 25, 1971

Enthalpy data are reported for $UO_{2+0.5}$ over a temperature range from 300 to 1300 K. A drop technique was employed in conjunction with an isothermal-jacket, block type calorimeter in order to measure the heat release which was then converted into enthalpies. Prior to these tests similar measurements were carried out on the synthetic sapphire used as a standard substance. Non-stoichiometric uranium oxide was "frozen" by sealing it in a platinum container under vacuum. From the experimental results four polynominal equations were smoothed for the enthalpy of $UO_{2.5}$. Out of these relations only one was preferred which produces the best fit. The thermodynamic function values derived for $UO_{2.5}$ are given at every 50 K from 300 to 1300 K. A comparison is made between present data and previous values.

1. INTRODUCTION

Continuing the investigation[1] of the uranium-oxygen system with special emphasis on the thermodynamics of non-stoichiometric compounds between UO_2 and U_3O_8 determinations were performed on the $UO_{2+0.5}$ over a temperature range of 300 to 1300 K.

The enthalpy measurements in the high temperature range were made by drop calorimetry. The experimental technique was described in detail in previous papers,[1,2] but both calorimeter and furnace are a new and revised version of the first model.

2. EXPERIMENTAL

Apparatus

An overall schematic view of the experimental device used for this work is shown in figure 1.

---

[1] D. I. Marchidan and M. Ciopec, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1287 (1970).

[2] D. I. Marchidan and M. Ciopec, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.S.R.*, **17**, 737 (1969).

The change in the calorimetric block temperature was determined with a type GT 14 Stantel thermistor which is characterized by a high sensitivity, reproducibility and a good time stability.

The thermistor was calibrated in the calorimeter block against a calibrated Beckmann thermometer, under similar conditions with those used in the experiments. The experimental calibration curve is shown in figure 2.

Calibration

The calibration factor of the calorimeter block was determined with synthetic sapphire, NBS standard reference material 720, obtained from the National Bureau of Standards (U.S.A.). A sample of the synthetic sapphire (8.9913 g) was enclosed in a platinum container and used for calibration. In order to account for the heat content of the container and the heat lost while dropping, similar experiments were made with the empty container at the same temperatures (figure 3).

The increase in temperature of the calorimeter block due to the sample was determined for each drop experiment ("black" drop, calibration drop, etc.) and subsequent correction was made by a previously described method. [1]

Before each experiment the calorimeter is cooled down so that

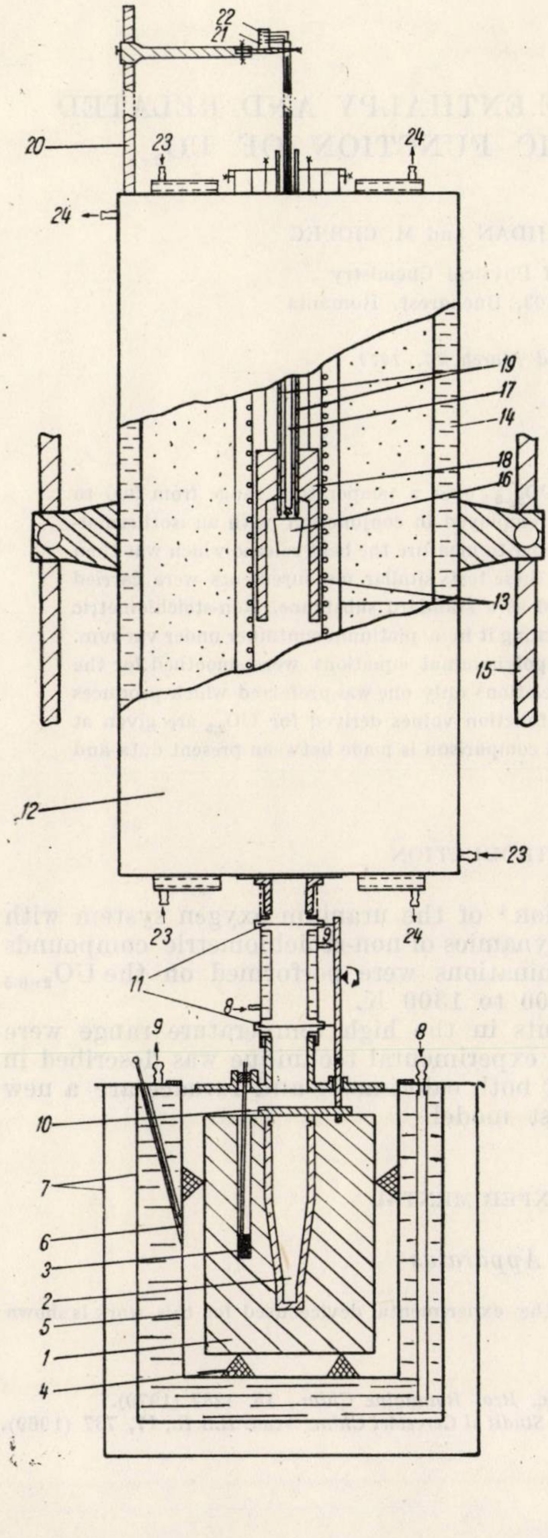


Fig. 1. — Schematic drawing of the drop calorimeter.

1, copper block calorimeter; *2*, receiving "well"; *3*, thermistor; *4*, teflon supports; *5*, calorimeter jacket; *6*, control thermometer; *7*, water jacket; *8 – 9*, input-output of thermostated water; *10*, gate; *11*, water-cooled gate; *12*, furnace; *13*, furnace core; *14*, double-jacketted stainless steel cooling case; *15*, motion-device for furnace; *16*, platinum container with sample; *17*, drop system; *18*, metallic block; *19*, thermocouples; *20*, motion-device that allows adjustment of the position of the sample; *21 – 22*, plug for electrical connections; *23 – 24*, input-output of cooling water.

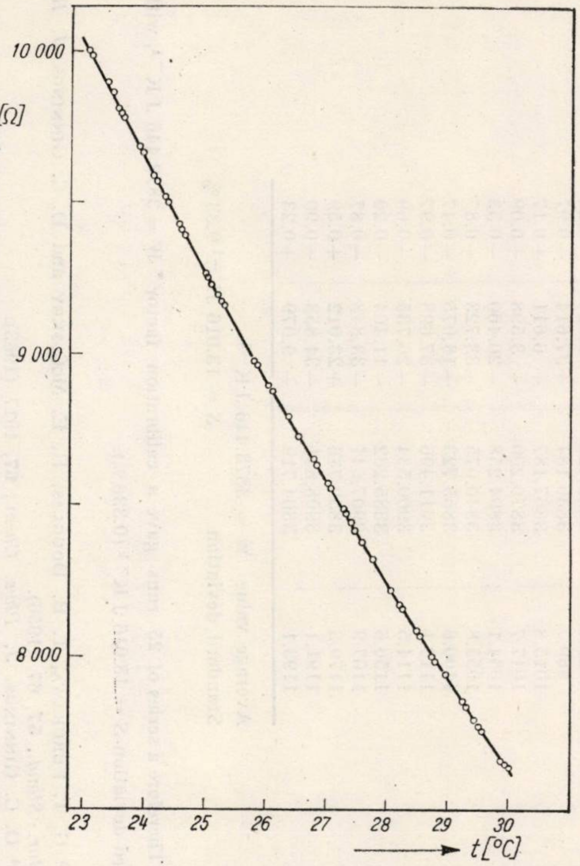


Fig. 2. — Change in the type GT 14 STANTEL thermistor resistance with increasing temperature of the calorimeter block.

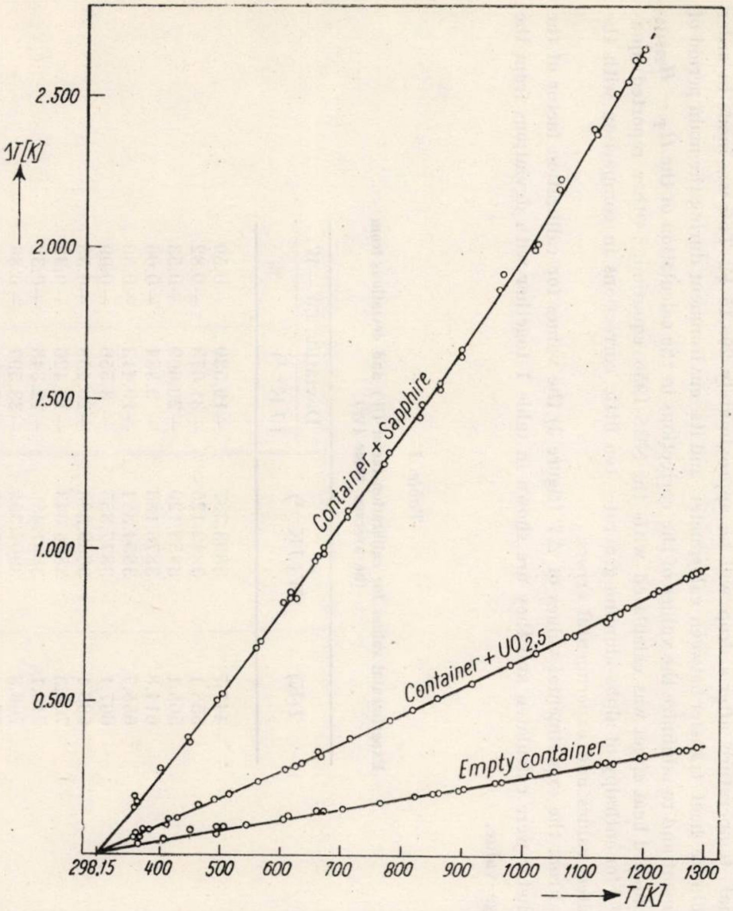


Fig. 3. — Change in the temperature of the calorimeter block due to the empty container and to container with sample.

its final temperature after a drop will be approximately 298.15 K. This was made in order to minimize heat transfer between calorimeter and its environment during the main period of experiment and to minimize the values of the corrections in the calculation of the $H_T - H_{298\cdot15}$. The standard heat effect was calculated with the NBS-1956 equation. [3] Other reported equations, [4,5] for enthalpy of alpha-alumina generate too little corrections in comparison with the calculated values and experimental errors.

From the experimental values of ΔT (figure 3) the values for calibration factor of the calorimeter were calculated and they are shown in table 1 together with deviations from the average value.

Table 1

Experimental values for calibration factor (W) and deviations from the average value ($\overline{W}$)

T(K)	W(J K^{-1})	Deviation ($\overline{W} - W$)	
		(J K^{-1})	%
447.7	3893.337	−19.539	−0.50
558.1	3842.125	+31.673	+0.82
565.1	3853.129	+20.669	+0.53
614.8	3876.183	− 2.384	−0.06
655.7	3854.384	+19.413	+0.50
667.1	3877.355	− 3.556	−0.09
668.1	3853.338	+20.459	+0.53
705.3	3886.643	−12.426	−0.32
710.1	3861.455	+12.343	+0.32
766.8	3907.395	−33.597	−0.86
774.8	3855.137	+17.400	−0.48
829.1	3883.421	− 9.623	−0.25
960.7	3836.184	+37.614	+0.97
1015.8	3867.187	+ 6.611	+0.17
1017.7	3870.200	+ 3.598	+0.09
1054.1	3894.258	−20.460	−0 53
1055.8	3840.075	+33.723	+0.87
1100.6	3855.723	+18.075	+0.47
1114.1	3911.496	−37.698	−0.97
1114.5	3900.534	−26.735	−0.69
1150.6	3885.262	−11.464	−0.29
1167.9	3907.647	−33.848	−0.87
1179.3	3850.786	+23.012	+0.59
1191.1	3908.651	−34.853	−0.90
1193.1	3864.719	+ 9.079	+0.23

Average value $\overline{W} = 3873.446$ J K^{-1}
Standard deviation $S = 13.016$ JK^{-1} 0.33 %

Therefore a series of 25 runs gave a calibration factor * $W = 3873.446$ J K^{-1}, with a standard deviation $S = 13.016$ J K^{-1} (0.336 %).

---

[3] G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey and D. C. Ginnings, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 67 (1956).

[4] D. C. Ginnings, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1917 (1963).

[5] E. H. Buyco, "Proceedings of the Fourth Symposion on Thermophysical Properties". Univ. of Maryland, College Park, Maryland, 1968, p. 181.

* Throughout this paper cal = 4.184 J, Torr = (101325/760) Nm^{-2}

3. RESULTS

Uranium oxide $UO_{2.5}$

To prepare the uranium oxide, we started from the uranyl nitrate containing the following impurities :

insoluble matter	max. 0.005%
chloride	max. 0.005%
sulfate	max. 0.005%
heavy metals	max. 0.0005%
uranium (IV)	max. 0.06%
iron	max. 0.001%
calcium	max. 0.004%
alkalies and alkaline earth metals	max. 0.1%
sodium	max. 0.02%

A powder of oxide was obtained, which is pressed and sinterized in nitrogen atmosphere. Determination of the O/U ratio in the oxide by oxidation to U_3O_8 showed the composition to be $UO_{2.5}$.

A 7.2188 g sample of $UO_{2.5}$ was introduced in a platinum container of tronconical shape in which the top is connected to a narrow neck welded to a Jena glass ground joint. After filling, the container was attached to a vacuum equipment (figure 4). After a number of cycles of vacuuming and filling with purified argon (free of oxygen) and after evacuation at 0.3 – 0.7 N m^{-2} the glass tube was cut off and closed with gas-oxygen torch close to the body of the container, retaining the vacuum inside.

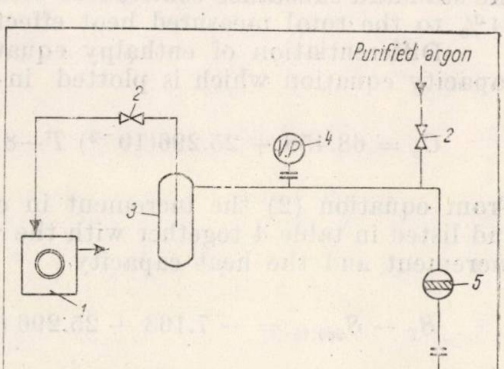


Fig. 4. — Device for sealing platinum container under purified argon in vacuum.

1, vacuum pump; *2*, vacuum tap; *3*, liquid nitrogen trap; *4*, Pirani vacuumeter; *5*, glass sinterized filter; *6*, platinum container; *7*, vessel for liquid nitrogen.

The platinum neck may be pinched shut near the top and sealed by gas-oxygen welding. After each run the capsule was weighed and no weight loss observed after 50 runs. The final weight of the container with substance increased with 0.001 g (0.01% of the initial weight).

From the experimental values of ΔT (figure 3) enthalpy values listed in table 2 were calculated. The enthalpies of $UO_{2.5}$ were subject to the least squares analysis and four mathematical relations between enthalpy and temperature were obtained, which are shown in table 3. In this table the standard deviations of calculated values $H_T - H_{298.15}$ and standard errors in determination of a, b, c, d coefficients are also shown.[6-8]

4. DISCUSSION

From table 3 it is clear that the best fit is obtained with an equation of the form:

$$H_T - H_{298.15} = -21460.154 + 68.458\ T + 12.648\ (10^{-3})\ T^2 - 2.832\ (10^{-6})\ T^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}}. \tag{1}$$

The standard deviation of equation (1) is 0.88% and probably originates from the fact that uranium oxide contributes only with 60% and the container with 40% (see figure 3) to the total measured heat effect. In the calibration determinations the standard deviation is only 0.33% because the standard substance contributes with 86% and the container with only 14% to the total measured heat effect.

Differentiation of enthalpy equation (1) yields the following heat capacity equation which is plotted in figure 5.

$$C_p = 68.458 + 25.296(10^{-3})\ T - 8.498\ (10^{-6})\ T^2\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} \tag{2}$$

From equation (2) the increment in entropy $S_T - S_{298.15}$ is calculated and listed in table 4 together with the values calculated for the enthalpy increment and the heat capacity:

$$S_T - S_{298.15} = -7.163 + 25.296\ (10^{-3})\ T - 4.246\ (10^{-6})\ T^2 + 157.657 \log (T/298.15)\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} \tag{3}$$

For $UO_{2.5}$ the value of $S_{298.15}$ is not available. For this reason we tabulated the values of the function:

$$[(G_T - H_{298.15})/T] + S_T = (H_T - H_{298.15})/T = 68.458 + 12.648(10^{-3})\ T - 2.832\ (10^{-6})\ T^2 - 21460.154\ T^{-1}\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} \tag{4}$$

---

[6] A. Guillon, Thèse, Lyon, 1967, p. 104.

[7] J. Carré, Thèse, Lyon, 1969, p. 75.

[8] W. L. Gore, "Statistical Methods for Chemical Experimentation", Interscience Publ., Inc., New York, 1952, p. 32.

Table 2

Enthalpy of $UO_{2.5}$

T (K)	$H_T - H_{298.15}$ (J mol^{-1})		Deviation (calc.−obs.)	
	observed	calculated eqn. (1)	(J mol^{-1})	%
359.15	4637.9	4626.6	−11.3	−0.20
361.15	4734.6	4779.8	+45.2	+0.94
365.15	5043.8	5086.1	+42.2	+0.83
373.15	5680.2	5699.0	+18.8	+0.33
377.15	6143.8	6006.1	−137.6	−2.29
381.15	6277.7	6313.2	+35.5	+0.56
410.15	8480.1	8550.4	+70.3	+0.82
416.15	9102.7	9015.3	−87.4	−0.97
417.80	9276.3	9142.9	−133.5	−1.40
427.15	10024.4	9868.8	−155.6	−1.60
465.15	12718.5	12834.8	+116.3	+0.91
491.15	14992.1	14875.8	−116.3	−0.78
491.65	15040.2	14919.0	−122.2	−0.82
513.15	16535.2	16644.8	+109.6	+0.66
513.65	16541.4	16656.9	+115.5	+0.69
559.90	20527.9	20338.0	−189.9	−0.93
561.50	20647.2	20465.6	−181.6	−0.90
607.50	24286.0	24161.3	−124.7	−0.51
623.65	25224.5	25466.3	+241.8	+0.95
631.15	25883.9	26073.8	+189.9	+0.70
662.15	28393.0	28593.0	+200.0	+0.70
663.15	28427.3	28674.2	+246.8	+0.80
711.15	32500.0	32602.1	+102.1	+0.31
713.80	32907.2	32819.7	− 87.4	−0.27
714.65	33077.8	32889.6	−188.3	−0.57
715.15	33395.0	32930.6	−464.4	−1.41
778.90	38423.7	38197.4	−226.3	−0.59
780.15	38543.0	38301.2	−241.8	−0.63
817.15	41715.3	41380.6	−334.7	−0.81
818.15	43269.7	43015.7	−253.9	−0.59
857.15	44887.6	44577.6	−310.0	−0.69
858.55	45455.8	44845.8	−610.0	−1.36
914.15	49018.9	49527.3	−508.3	+1.03
915.15	49389.2	49611.8	+222.6	+0.45
978.15	55241.8	54953.1	−288.7	−0.52
981.15	55748.9	55208.3	−540.6	−0.98
1019.95	57876.4	58516.6	+640.1	+1.09
1020.50	58951.7	58563.4	−388.3	−0.66
1074.15	62844.5	63157.5	+312.9	+0.49
1076.90	63875.0	63393.4	−418.6	−0.76
1079.65	64069.2	63629.8	−439.3	−0.69
1136.15	67870.7	68491.7	+620.9	−0.91
1139.15	68230.6	68750.2	+519.6	+0.75
1157.15	71070.7	70303.7	−766.9	−1.09
1171.40	71976.1	71534.7	−441.4	−0.62
1217.15	76183.1	75516.2	−666.9	−0.88
1223.65	76548.4	76058.0	−490.4	−0.64
1268.15	79632.4	79919.8	+287.4	+0.36
1268.15	79868.4	79919.8	+ 51.5	+0.06
1280.15	80649.1	80962.5	+313.4	+0.38
1284.15	81098.0	81310.2	+212.1	+0.26
1289.15	81995.5	82655.3	+659.8	+0.79

Standard deviation $S = \pm 353.7 \pm 0.88$

Table 3

Smoothed equations and standard deviations for $UO_{2.5}$

EQUATION	a		b		c		d		Standard (***) deviation (S)	
	calc. value (*)	st. error (**)	calc. value	st. error	calc. value	st. error	calc. value	st. error	J/mol	%
$H_T - H_{298.15} = a + bT + cT^2$ (J mol^{-1})	−22457.201	143.929	+73.663	0.385	$+5.564 \times (10^{-3})$	$0.305 \times (10^{-3})$			431.495	1.33
$H_T - H_{298.15} = a + bT + cT^2 + dT^{-1}$ (J mol^{-1})	−26315.686	254.805	+79.717	0.845	$+2.928 \times (10^{-3})$	$0.021 \times (10^{-3})$	$+0.682 \times (10^{6})$	$0.104 \times (10^{6})$	392.333	1.06
$H_T - H_{289.15} = a + bT + cT^2 + d \log (T/298.15)$ (J mol^{-1})	−24612.800	1077.798	+81.651	3.343	$+3.021 \times (10^{-3})$	$1.142 \times (10^{-3})$	$-8.322 \times (10^{3})$	$2.522 \times (10^{3})$	1107.211	3.21
$H_T - H_{298.15} = a + bT + cT^2 + dT^3$ (J mol^{-1})	−21460.154	141.419	+68.458	0.355	$12.648 \times (10^{-3})$	$0.456 \times (10^{-3})$	$-2.832 \times (10^{-6})$	$0.192 \times (10^{-6})$	353.673	0.88

(*) calculated value by least squares method;
(**) standard error of the calculated value;
(***) standard deviation of the calculated $H_T - H_{298.15}$ values.

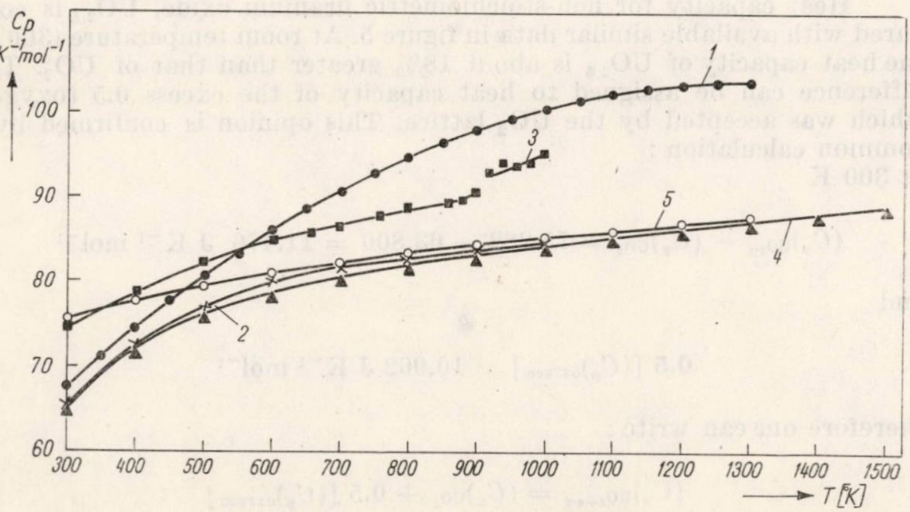


Fig. 5. — Heat capacity of uranium oxides.

1. C_p data for $UO_{2.125}$ [1]; 2. C_p data for $UO_{2.017}$ [10]; 3. C_p data for $UO_{2.254}$ [10]; 4. C_p data for $UO_{2.005}$ [9]; 5. C_p data for $UO_{2.5}$ (present paper).

Table 4

Thermodynamic data for $UO_{2.5}$

T (K)	$H_T - H_{298.15}$ (J mol^{-1})	C_p (J K^{-1}mol^{-1})	$S_T - S_{298.15}$ (J K^{-1}mol^{-1})	$[(G_T - H_{298.15})/T] + S_T$ (J K^{-1}mol^{-1})
298.15	0.0	75.254	0.0	0.0
300	139.3	75.282	0.452	0.464
350	2380.3	76.270	12.154	11.211
400	7765.5	77.174	22.368	19.414
450	11649.5	78.119	31.530	25.886
500	15577.0	78.985	39.823	31.154
550	19546.8	79.801	47.400	35.539
600	23556.3	80.579	54.354	39.258
650	27603.9	81.311	60.844	42.467
700	31686.7	82.002	66.906	45.266
750	35803.3	82.651	72.567	47.739
800	39951.3	83.257	77.931	49.940
850	44092.7	83.822	83.006	51.915
900	48332.7	84.341	87.814	53.701
950	52561.9	84.822	92.353	55.329
1000	56814.1	85.257	96.746	56.814
1050	61086.8	85.651	100.922	58.178
1100	65378.3	86.010	104.901	59.434
1150	69686.6	86.311	108.738	60.597
1200	74008.7	86.575	112.424	61.672
1250	78343.7	86.801	115.951	62.672
1300	82688.4	86.981	119.365	63.605

---

[9] D. R. FREDRICKSON and M. G. CHASANOV, *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 623 (1970).

[10] F. GRØNVOLD, N. J. KRESCHT, A. SVEEN and J. TICHY, *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 665 (1970).

Heat capacity for non-stoichiometric uranium oxide, $UO_{2.5}$ is compared with available similar data in figure 5. At room temperature (300 K) the heat capacity of $UO_{2.5}$ is about 18% greater than that of UO_2. This difference can be assigned to heat capacity of the excess 0.5 (oxygen) which was accepted by the UO_2 lattice. This opinion is confirmed by a common calculation :
at 300 K

$$(C_p)_{UO_{2.5}} - (C_p)_{UO_2} = 75.282 - 63.806 = 11.476 \ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

and

$$0.5\,[(C_p)_{\mathrm{oxygen}}] = 10.962 \ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

therefore one can write :

$$(C_p)_{UO_{2+0.5}} = (C_p)_{UO_2} + 0.5\,[(C_p)_{\mathrm{oxygen}}] \qquad (5)$$

This result suggests that at 300 K no transformation occurs in the UO_2 lattice. The reported difference of 18% diminishes when temperature is increased ; thus at 1000 K the difference is 1.3%, and only 0.3% at 1200 K (in comparison with the results of Fredrickson & al. [9]). In comparison with the results of Grønwold & al. [10] these differences are : 17% at 300 K and 0.75% at 1000 K. The figure 5 seemingly shows that the thermodynamic behaviour of $UO_{2.5}$ is similar to that of UO_2 and is in disagreement to that of $UO_{2.125}$ and $UO_{2.254}$.

Acknowledgments. This work was performed under an International Atomic Energy Agency contract 695/RI/RB. The authors are grateful to the I.A.E.A. for the permission to publish this paper. We wish to express our deep gratitude to Professor I. G. Murgulescu for his interest in our work. Thanks are due to C. Wolcovici for his help in the equipment construction and technical assistance.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1155–1156 (1971)

A GENERALIZED PERTURBATION THEORY THEOREM

RAMÓN CARBÓ
Sección de Química Cuántica
Instituto Químico de Sarriá
Barcelona-17, Spain

Received March 9, 1971

Taking as starting point the generalized secular equation :

$$\Delta_0 |0\,;i> = \lambda_{0;i}\,\Sigma_0 |0\,;i>;\; i \in \mathbb{N}, \tag{1}$$

where Δ_0 is Hermitian and Σ_0 Hermitian positive definite, and if

$$\Delta = \sum_{K=0}^{\infty} \varepsilon^{K}\,\Delta_{K} \tag{2}$$

$$\Sigma = \sum_{K=0}^{\infty} \varepsilon^{K}\,\Sigma_{K} \tag{3}$$

are the perturbed matrices, the following theorem can be easily proved : "First order correction to the generalized eigenvalues will be zero if the next conditions hold simultaneously :

1) The unperturbed matrix has a direct sum structure.
2) The perturbation matrix has a null hyperdiagonal."

In any case the first order eigenvalue correction is [1] :

$$\lambda_{1;i} = <i\,;0|\;\Omega_1\;|0\,;i> \tag{4}$$

with

$$\Omega_1 = \Delta_1 - \lambda_{0;i}\,\Sigma_1. \tag{5}$$

If $\Omega_{1,IJ}$ are taken as the submatrices of the perturbation matrix Ω_1 and $|0\,;I,\,i>$ represents a subvector of $|0\,;i>$, associated to an eigenvalue $\lambda_{0;I,i}$ of the subsystem I ; then in case that the unperturbed matrix has a direct sum structure, it is easy to see that :

$$\begin{aligned} &|0\,;I,\,i> \neq |0> \\ &|0\,;J,\,i> = |0> \quad [J \neq I]. \end{aligned} \tag{6}$$

---

[1] R. Carbó, Theoret. Chim. Acta (Berl.), **17**, 144(1970).

So equation [4] can be written as

$$\lambda_{1;I,i} = \sum_K \sum_L < i, K ; 0 | \ \Omega_{1;KL} |0 ; L, \ i > \delta_{IK} \delta_{IL}, \tag{7}$$

or

$$\lambda_{1;I,i} = < i, I ; 0 | \Omega_{1;II} |0 ; I, i > ; \tag{8}$$

but, if in addition Ω_1 has a zero hyperdiagonal

$$\Omega_{1,II} = 0$$

and

$$\lambda_{1;I,i} = 0 ; \quad \forall_i \in \mathbb{N} .$$

As a result, one can say that this theorem generalizes a well known one in the restricted perturbation theory, which can be obtained as a particular case, when $\Sigma = I$, and therefore $\Omega_1 = \Delta_1$.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1157–1163 (1971)

ON THE APPLICABILITY OF THE FREE VOLUME MODEL TO ELECTRICAL CONDUCTANCE IN MOLTEN POTASSIUM NITRATE – BARIUM NITRATE MIXTURES

H. C. GAUR and S. K. JAIN

Department of Chemistry, University of Delhi, Delhi, India

Received March 8, 1971

Temperature-dependence of specific conductance in molten potassium nitrate and its mixtures with barium nitrate could be expressed by analytical expressions of the type:

$$k = a + bt + ct^2 \text{ or}$$

$$k = a' \exp\left(-\frac{b'}{T - c'}\right)$$

where t and T refer to temperatures in °C and °K respectively. Energy of activation for conduction process was temperature-dependent and in the limited range of temperature and composition available in this system, the equivalent conductance data fitted into the equation:

$$\Lambda = AT^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{k}{T - T_0}\right)$$

based on the free volume model for transport in liquids.

INTRODUCTION

Recently, the authors reported that the temperature-dependence of conductance in molten (sodium, potassium) nitrate—barium nitrate mixtures[1,2] could not be expressed by the conventional Arrhenius equation; plots of log k or log Λ *vs.* T^{-1} were curved. In the present communication, the applicability of the free volume model of Cohen and Turn-

[1] H. C. Gaur, O. P. Mehta and S. K. Jain, *Indian J. Chem.*, (in press).

[2] H. C. Gaur and S. K. Jain, *Indian J. Chem.*, (in press).

bull,[3,4] developed by Angell [5] for ionic melts, has been examined to interpret the above.

In the Free Volume model, [3,4] the transport of a particle in liquid is considered due to its diffusive displacement when void of a size equal to or greater than a critical value is created adjacent to it. The voids are considered to arise because of the re-distribution of "free" volume in liquid structure, which takes place without any energy change; the *free volume* being approximately equal to the total thermal expansion of the liquid above a temperature T_0, at which free volume begins to appear. Based on these considerations, Angell [5] showed that for temperatures approaching T_0, equations for diffusion and conductance were:

$$D = AT^{1/2} \exp\left(-\frac{k}{T - T_0}\right) \tag{1}$$

$$\Lambda = AT^{-1/2} \exp\left(-\frac{k}{T - T_0}\right) \tag{1a}$$

where D is the diffusion coefficient, A and k are constants. Angell [6] has pointed out that (1) could also be derived in an alternative manner from the theory proposed by Adam and Gibbs, [7] according to which T_0 is the temperature at which the *configurational entropy* of the super-cooled liquid becomes zero. From eq. (1), a *corrected* energy for activation, E_{corr} has been defined [5] as:

$$E_{corr} = E_D - \frac{1}{2} RT = kR\left(\frac{T}{T - T_0}\right)^2 \tag{2}$$

Using Nernst-Einstein equation, one derives:

$$E_D = E_\Lambda + RT \tag{3}$$

The energy of activation for equivalent and specific conduction are related through the relation:

$$E_\Lambda = E_k + \alpha RT^2 \tag{4}$$

where α is the mean coefficient of expansion for the melt. Thus E_{corr} can be expressed as:

$$E_{corr} = E_k + RT^2 + \frac{1}{2} RT = kR\left(\frac{T}{T - T_0}\right)^2 \tag{5}$$

---

[3] M. H. Cohen and D. Turnbull *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
[4] D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **34**, 120 (1961).
[5] C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1917 (1964).
[6] C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2793 (1966).
[7] G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965).

A plot of E_{corr} *vs* $[T/(T - T_0)]^2$ should be rectilinear, passing through the origin.

DATA ANALYSIS AND DISCUSSION

The specific-conductance data reported earlier[1,2] were least-square fitted in several functional forms with an IBM 1620-II computer. Two typical forms are given in table 1. We present these different analytic expressions for the representation of the data, not because of any significance that might be attached to a particular form, but to permit alternative analytic evaluation of their derivatives :

$$\frac{d\,(\ln k)}{d\,(1/T)}$$

Plots of log k *vs* T^{-1} (Fig. 1) were curved. E_k, the activation energy for he specific-conductance was evaluated from the derivatives of different

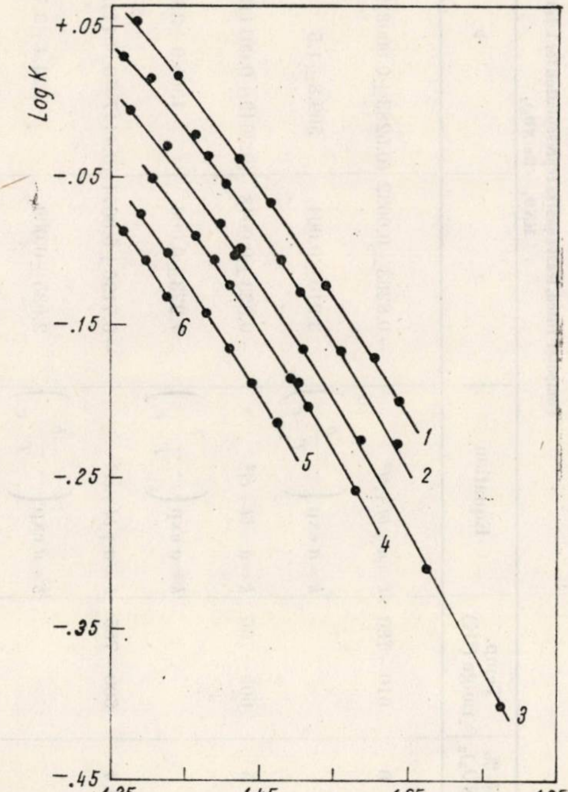


Fig. 1. — Plots of log k *vs* T^{-1} at (*1*) 0.0, (*2*) 0.095, (*3*) 0.22, (*4*) 0.33, (*5*) 0.461, (*6*) 0.571, equivalent fraction of barium nitrate in potassium nitrate–barium nitrate mixtures.

Table 1

Computer-fitted, least squares representation for k *vs* temperature*

$KNO_3 - Ba(NO_3)_2$

Mole % $Ba(NO_3)_2$	Temp. range (°K)	Equation	a	b	c	Std. Error
0	610 − 780	$k=a+bt+ct^2$	-0.8263 ± 0.0032	$(0.5283 \pm 0.0008)10^{-2}$	$-(0.2865 \pm 0.0)10^{-5}$	± 0.003
		$k=a \exp\left(-\frac{b}{T-c}\right)$	3.210 ± 0.004	509.8 ± 1.5	296.8 ± 1.1	± 0.003
5	605 − 766	$k=a+bt+ct^2$	-0.323 ± 0.0048	$(0.2649 \pm 0.0011)10^{-2}$	$(0.2299 \pm 0.0)10^{-6}$	± 0.004
		$k=a \exp\left(-\frac{b}{T-c}\right)$	7.273 ± 0.006	1365.9 ± 3.6	63.8 ± 1.6	± 0.005
12.4	600 − 785	$k=a+bt+ct^2$	-0.7136 ± 0.0074	$(0.4447 \pm 0.0017)10^{-2}$	$-(0.2182 \pm 0.0)\ 10^{-5}$	± 0.007
		$k=a \exp\left(-\frac{b}{T-c}\right)$	2.935 ± 0.009	524.4 ± 3.7	301.6 ± 3.0	± 0.009
20	630 − 766	$k=a+bt+ct^2$	-0.8367 ± 0.0053	$(0.4809 \pm 0.0013).10^{-2}$	$-(0.2651 \pm 0.0).10^{-5}$	± 0.0053
		$k=a \exp\left(-\frac{b}{T-c}\right)$	2.649 ± 0.007	475.1 ± 2.7	330.2 ± 2.0	± 0.007
30	670 − 832	$k=a+bt+ct^2$	-0.4518 ± 0.0022	$(0.2851 \pm 0.0005).10^{-2}$	$(-0.5670 \pm 0.0)10^{-6}$	± 0.002
		$k=a \exp\left(-\frac{b}{T-c}\right)$	4.394 ± 0.003	1005.9 ± 1.7	168.5 ± 0.9	± 0.003
40	753 − 791	$k=a+bt+ct^2$	-8.641 ± 0.00003	$(0.3562 \pm 0.000).10^{-1}$	$(-0.3352 \pm 0.00)10^{-4}$	± 0.0004

* t, °C; T, °K

functional fit of the specific-conductance data and also from large scale plots of log k *vs* T^{-1}. The average values of E_k were used to compute E_{corr}. Typical values for $E_k's$ and E_{corr} for KNO_3-Ba $(NO_3)_2$ (87.6; 12.4 mole%) system are presented in table 2. The values of α for all the mixtures were approximated to that for pure KNO_3. E_{corr} data were fitted into (5) in the following manner : the computer was programmed to select T_0 values at 2° interval over a specified temperature range. For each T_0 value, a least-square fit of the data to (5) in the form:

Table 2

Calculated values of E_{corr} *vs.* temperature : $KNO_3 - Ba(NO_3)_2$ (87.6 : 12.4 mole%)

T(°K)	$\alpha RT^2 + \frac{1}{2}RT$ (kcal/mole)	E_k^1	E_k^2 (kcal/mole*)	E_k^3	E_{corr} (kcal/mole)
598	0.87	4.24	4.29	4.68	5.27
623	0.92	3.91	3.91	4.20	4.93
648	0.97	3.63	3.62	3.85	4.67
673	1.02	3.40	3.39	3.50	4.45
698	1.07	3.21	3.21	3.30	4.31
723	1.12	3.04	3.05	3.16	4.20
748	1.18	2.90	2.91	2.98	4.11
773	1.23	2.78	2.79	2.71	3.96

* E_k^1 ; From the derivative of a exp $\left(-\frac{b}{T-c}\right)$; E_k^2; From the derivative of $a+bt+ct^2$;
E_k^3 ; From the Arrhenius plots of log k *vs.* $1/T$.

$$E_{corr} = A\left(\frac{T}{T - T_0}\right)^2 + B \tag{6}$$

was obtained, and the values of A, B along with standard deviation of the fit were printed out. In all the cases, B was almost zero, indicating that the plots passed through the origin. For pure KNO_3, T_0 value computed by this method agreed within ±2° of that evaluated by the graphical method suggested by Angell.[5]

Plots of E_{corr} *vs*, $(T/(T-T_0))^2$ for $KNO_3-Ba(NO_3)_2$ mixtures of different compositions (Fig. 2) are seen to be almost coincident. The slope of this combined plot gives a value of 940°K for the exponential coefficient (k), which may be compared with the reported value of 690° K for glass forming/low melting nitrate mixtures.[5] It may be pointed out that in the present study the temperature range of measurements, relative to T_0, is $2.4 \leqslant \frac{T}{T_0} \leqslant 3.3$, which is obviously outside the "low-temperature" region suggested by Angell[5] ($T/T_0 \leqslant 1.7$). Considering the suggested temperature-dependence of "k" outside the "low temperature" region,[5] the corrected value in the present case works out to be 706°K, which is in good agreement with the value 690°K for other low melting nitrate systems. It is further observed (inset, Fig. 2) that T_0 increases almost linearly with barium nitrate content in the mixtures. A plot of T_0 *vs* cationic strength of the melt $\left(\sum \frac{n_i z_i}{r_i}\right)$ extrapolated to zero value of the latter (absence of coulombic forces) gives a value of 115°K for T_0, which may be compared with the values of 80−100°K found for simple molecular liquids.[8]

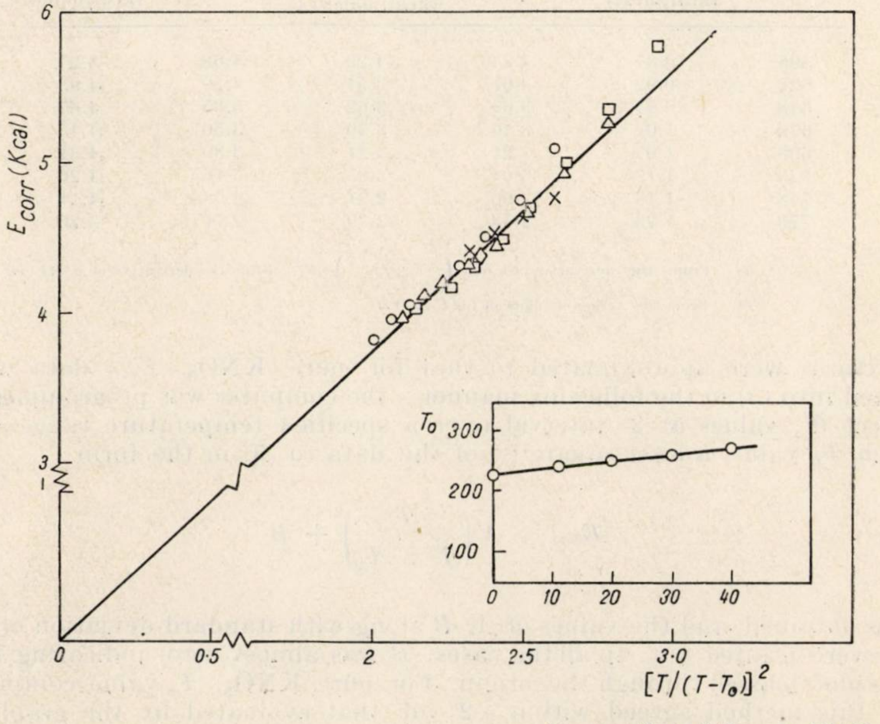


Fig. 2.—Plot of E_{corr} *vs* $[T/(T-T_0)]^2$ for $KNO_3-Ba(NO_3)_2$ mixtures. (○) 0.0, (Δ) 12.4, (□) 20.0, (×) 30.0, (◇) 40.0 mole % of barium nitrate in the mixtures. Inset: Composition (mole %) dependence of T_0.

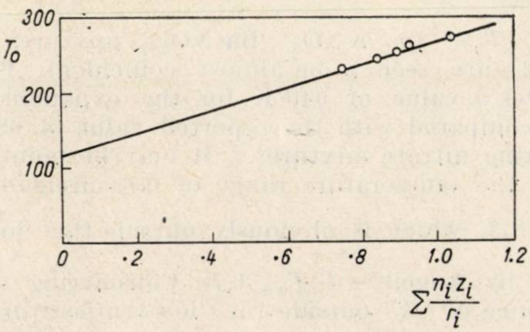


Fig. 3. — Plot of T_0 *vs* cationic strength of the medium.

---

[8] D. Turnbull and M. H. Cohen, "Modern Aspects of the Vitreous State". J. D. Mackenzie, Ed., Butterworth, London, 1960.

CONCLUSION

The applicability of equation:

$$\Lambda = A\,T^{-1/2} \exp\left(-\frac{k}{T - T_0}\right)$$

based on free volume model for the transport processes in liquids, supported by the correlation of T_0 with cationic strength, confirms the applicability of the free volume model to conductance in molten KNO_3—$Ba(NO_3)_2$ mixtures.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, India for financial assistance for the project and for a research fellowship to one of them (SKJ).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1165 – 1169 (1971)

OXYGEN ADSORPTION ON TWO SPINEL FERRITES

T. CHIRULESCU and E. SEGAL

Institute of Physical Chemistry, str. Dumbrava Roşie 23, Bucharest, Romania

Received January 20, 1971

Results on the oxygen adsorption on two spinel ferrites are reported. An investigation was made of a non-stoichiometric nickel ferrite and of a lithium ferrite with a low nickel content. It is shown that both ferrites do not show a collective paramagnetism behaviour within the 77° – 703°K temperature range. From the experimental results it is assumed that the oxygen adsorption may affect both the magnetic anisotropy and the magnetic moments of the ferrite particles.

Effects of hydrogen, oxygen and carbon monoxide adsorption on the low-field magnetization of a non-stoichiometric nickel ferrite with a low iron excess have been previously investigated[1].

In the present paper results on oxygen adsorption on a non-stoichiometric nickel ferrite with a low nickel excess ($Ni_{1.05}Fe_{1.95}O_4$) and on a lithium ferrite with a low nickel content ($Li_{0.46}Ni_{0.08}Fe_{2.46}O_4$) are given.

EXPERIMENTAL

The vacuum system and the preparation of oxygen were described earlier[2,3]; magnetic measurements were performed by means of an a.c. permeameter, and the measuring coils were mounted on the working cell.[4]

To obtain 77°K a Dewar vessel with liquid nitrogen placed between the measuring coils and the primary coil was used. For temperatures higher than room temperature a water-cooled sleeve furnace was also used.

The ferrites used have been prepared and analysed in the chemical laboratory of IFB. The nickel ferrite has been obtained by thermal decomposition of nickel-iron double oxalate.[5]

---

[1] T. Chirulescu and E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1727(1970).

[2] T. Chirulescu and E. Segal, *ibid.*, **12**, 1295(1967).

[3] T. Chirulescu, Doctoral thesis, Bucureşti, 1970; *St. cerc. fiz. Acad. R.S.R.*, (under press).

[4] T. Chirulescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **4**, 507 (1971).

[5] W.J. Schuele, *J. Phys. Chem.*, **63**, 83 (1959).

RESULTS AND DISCUSSION

When the effect of gas adsorption on the magnetization of a finely divided ferrite is studied, it is necessary to specify the experimental conditions in which the system shows collective paramagnetism.[6-8] The magnetic particles present in such a system are so small that they may be considered as some single-domains.[9] This means that the magnetization in these particles is uniform, all the magnetic moments being directed paralelly.[10] Magnetization of the system proceeds by rotation of the magnetic moments of the particles in an applied magnetic field. This process takes place by coherent orientation of the magnetic moments with respect to the particle, which does not change its orientation. For a magnetic material which shows a ferromagnetic anisotropy the rotation of the magnetic moments in the particle requires a certain activation energy, because the magnetic energy of a magnetic moment varies with its orientation in the particle. It can be stated that when the orientation of the magnetic moments of a single-domain particle system is in a thermodynamic equilibrium state, the system presents collective paramagnetism. The equilibrium distribution of the magnetic moments, and consequently, the magnetization of the system depends only on H/T, where H is the magnetic field intensity, and T the absolute temperature. If the magnetization of the system is measured in an alternating field, the time in which the system reaches its thermodynamic equilibrium depends on the frequency of the magnetic field. Therefore, to state the collective paramagnetism of a system, it is necessary to specify the experimental conditions as field intensity, temperature, and frequency of the applied magnetic field. All measurements reported here were performed with an alternating field of 50 c/sec; the maximum r.m.s. value of the field intensity was 159 oe.

Figure 1 gives the magnetization-versus-H/T plot for the sample of nickel ferrite. From this figure it appears that in the 77°—703°K range, the value of the magnetization is determined not only by H/T (the superposition of the different curves does not occur). There is no temperature range between 77° and 703°K, on which the ferrite particles can reach their equilibrium magnetization in about 10^{-2} sec*. This implies that in this temperature range and at this frequency, the sample does not present collective paramagnetism.

---

[6] W. Heukelom, J. J. Broeder and L. L. Van Reijen, *J. Chim. phys.*, **51**, 474(1954).

[7] C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30**, **Suppl.**, 120S(1959).

[8] P. W. Selwood, "Adsorption and Collective Paramagnetism", Academic Press, New York and London, 1962, chap. III.

[9] J. Frenkel, and J. Dorfman, *Nature*, **126**, 274(1930).

[10] W. F. Brown, Jr., *Ann. New York Acad. Sci.*, **147**, 461(1969).

* If the 50 c/sec alternating field is approximated by a rectangular alternating field, then this field works in one direction in 10^{-2} sec.

The time necessary to reach the thermodynamic equilibrium magnetization is just the relaxation time, given by [11-13]

$$\tau = \tau_0 \exp (E_a/kT) \qquad (1)$$

where E_a is the anisotropy energy per ferrite particle, τ_0 is a time constant estimated by Néel to be about 10^{-9} sec, k is the Boltzmann's constant. From eq. (1) it can see that the relaxation time, τ, depends on the value of E_a, which varies with the dimensions of the particle and the absolute working temperature. Thus it can be assumed that ferrite particles are caracterized by a high value of the anisotropy energy, E_a, and therefore by large enough dimensions.

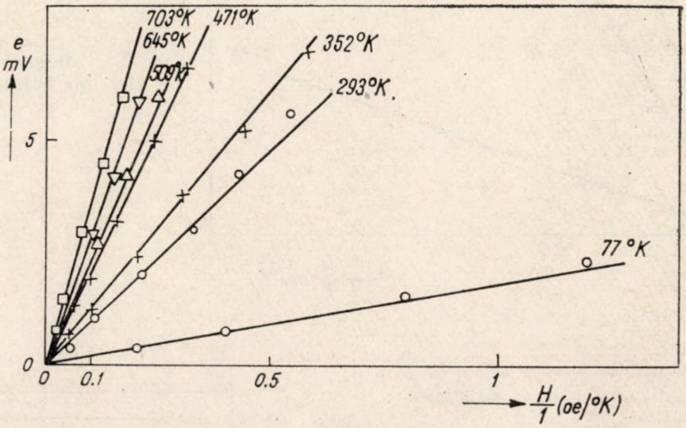


Fig. 1. — Magnetization-versus-H/T plot for nickel ferrite.

Similar conclusions may also be stated for the lithium ferrite (fig. 2).

The volume-magnetization isotherms for the oxygen adsorption on nickel ferrite have been obtained for the different temperatures (fig. 3). One can see that the oxygen adsorption, generally, leads to an increase in the magnetization, and the maximum value of relative variation of the magnetization decreases when temperature is raised. Thus, at 293°K this value is +16.4%, but at 645°K, the oxygen adsorption does not apparently affect the magnetization. But at 77°K a decrease in the magnetization is found out (−5%).

Gas adsorption may affect the magnetization of the ferrite particles in two different ways :
(a) either by an electron exchange between gas and solid, or
(b) by a modification in the anisotropy energy of the ferrite particles.

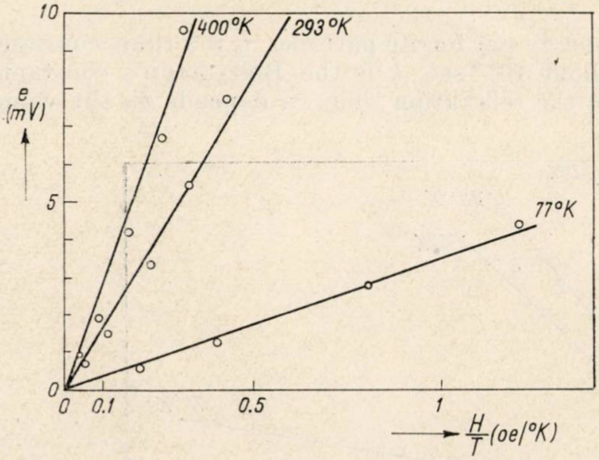
---

[11] L. Néel, *Compt. rend.*, **228**, 664(1949).

[12] W. F. Brown, Jr., *J. Appl. Phys.*, **30**, **Suppl**, 130S(1959).

[13] I. S. Jacobs and C. P. Bean, in "Magnetism", (G. T. Rado and H. Suhl, eds.), vol. 3, Academic Press, New York and London, 1963, p. 271.

In our case, the modification in the magnetization may be attributed to the change in the anisotropy of the ferrite particles after oxygen adsorption, although an electron exchange cannot be completely removed.



Fig, 2. — Magnetization-versus-H/T for lithium ferrite.

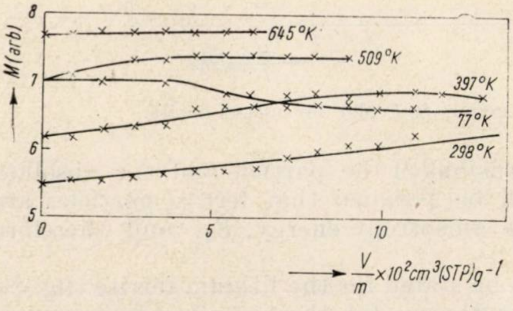


Fig. 3. — Volume-magnetization isotherms for oxygen adsorption on nickel ferrite.

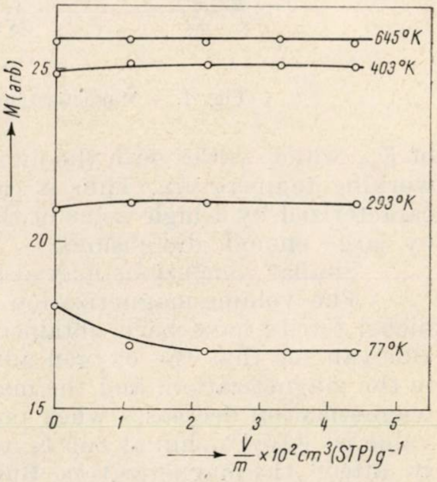


Fig. 4. — Volume-magnetization isotherms for oxygen adsorption on lithium ferrite.

In this case, the increase in magnetization would be caused by a decrease in the anisotropy energy of the particles, followed by a decrease in the relaxation time (see eq. (1)), and an easier orientation of the magnetic moments in the magnetizing field.[14,15] It is also likely that the decrease in the relative variation of the magnetization would be due to an increase in the thermal energy, kT, of the magnetic moments, which rotate more difficultly in the magnetizing field.

---

[14] L. I. Mendelsohn and R. S. Norman, *J. Appl. Phys.*, **30**, **Suppl.**, 142(1959).

[15] J. W. Geus and A. P. P. Nobel, *J. Catalysis*, **6**, 108(1966).

The decrease in magnetization produced by oxygen adsorption of ferrites at 77°K may be due to a trend of ferrites to pass into normal spinel structure, at least in a superficial layer,[16] followed by the interaction of oxygen with the divalent nickel ions in the tetrahedral sites and by an increase of the magnetic moment of the tetrahedral sub-lattice of spinel structure. This involves a decrease in the magnetic moment of the ferrite.[17] However, this interpretation is not consistent with the comparable values of the relative of the magnetization obtained for nickel ferrite and for lithium ferrite (see fig. 3 and 4).

Finally, it is evident that the elaboration of a complete model of the phenomena under discussion is presently very difficult.

---

[16] T. Chirulescu and E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 67(1970).

[17] L. Néel, *Ann. Physique*, **3**, 137(1948).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1171–1177 (1971)

THE DENSITY OF THE LIQUID ALLOYS IN THE BISMUTH – INDIUM SYSTEM

N. PETRESCU

Center of Physical Chemistry, Bucharest Str. Galaţi 31

Received February 9, 1971

The variation of density with composition has been determined in the molten Bi–In alloys in the concentration range 40–60 at. % Bi for the temperature interval 112–220°, by a dilatometric method. The excess volume is positive for all the investigated liquid alloys, showing a minimum at the equiatomic composition, which corresponds to the solid InBi compound. This peculiarity is manifest on the density isotherms by deviations from a smooth composition dependence; the deviations are more pronounced closely to the melting point and tend to vanish out at 220°.

The density of molten metals is required by numerous applications: in theoretical calculations of the structure of the liquid, in the determinations of the properties of the melt (transport properties, surface properties), as well as for practical purposes.

The experimental determination of the density of the metallic melts can be done by different methods among which one may list: the hydrostatic weighing method, pycnometric methods, gas bubble maximum pressure method, liquid drop method, penetrating radiation method, dilatometric methods.

The present paper includes determinations performed by a dilatometric method in a device whose construction was thought so as to reduce to a minimum the number of the corrections owing to the dilatation of solid parts.

EXPERIMENTAL

The density determinations were based on the measuring of the upper level of a given volume of melt of known weight in a cylindrical crucible of known dimensions. The level of the liquid metal in the crucible can be measured by establishing an electric contact between the molten metal and a rod manipulated from outside by means of a micrometric device ensuring a precision of at least 0.01 mm. One can also measure the height of the liquid in a tube or in a crucible provided with a cathetometric device for direct observation or by using a floater on the liquid surface and by observing the top of a vertical rod sustained by the floater.

The first listed system has been used by Petrov and Glazov[1] in a device where the crucible and the rod for the measuring of the liquid level represented independent parts of the apparatus, the crucible setting on a support at the bottom of the furnace and the rod being fixed to a flange at the top of the furnace.

The device we conceived for the density determinations of liquid metals provided a compensation of the dilatation of the measuring rod and that of the sustaining parts of the crucible. To this purpose, the apparatus sketched in figure 1 has the crucible with the liquid metal fixed in a ring and sustained by the rods 13, which are fixed in a support tied at the upper flange of the apparatus.

The measuring rod 14 and the sustaining rods 13 pass through zones of different temperature but of the same material, namely molybdenum, and dilating in the same direction, their dilatations compensate one another. It still remains unbalanced the dilatation of a small portion of the measuring rod beteween the tip of the rod and the upper edge of the crucible, but this portion being in a zone of known and constant temperature, one can calculate with a good precision the unbalanced dilatation.

In order to determine the height of the liquid metal in the crucible, two measurements are performed : first a measurement of the level of the upper edge of the crucible and then a measurement of the level of the liquid. The first measurement, which gives a reference level, is made by establishing an electric contact between rod 14 and a metallic plate of known thickness lying on the crucible. The second measurement is performed with the liquid alloy in the crucible, by establishing an electric contact between the tip 16 of the rod and the surface of the liquid metal. The density ρ results from :

$$\rho = \frac{M}{\pi\,[R(1+\alpha t)]^2\,[H_c(1+\alpha t) - (H_m - H_0)\,(1+\beta t)]} \tag{1}$$

where R is the radius of the crucible, α is the dilatation coefficient of the crucible material H_c is the height of the crucible, H_m is the level of the liquid metal, H_0 is the level of the upper edge of the crucible, β is the dilatation coefficient of molybdenum.

RESULTS AND DISCUSSION

The density determinations have been done at five compositions of the Bi—In alloys in the range 40—60% Bi, in a temperature interval beginning just above the melting point of the investigated alloys. The alloys were prepared from spectrally pure metals. The determinations were performed under purified argon atmosphere.

The results of the density measurements function of temperature are plotted in figure 2. For each alloy, the temperature dependence proved to be linear. The equations expressing the temperature dependence of the density, obtained by statistical treatment of the experimental data are given in table 1.

From the density data we have calculated the excess volume defined by relation (2) :

$$V^E = \frac{100\,(V_{A.\mathrm{exp.}} - \sum x_i V_i)}{\sum x_i\, V_i} \tag{2}$$

---

[1] D. A. Petrov and V. M. Glazov, *Zavodskaya Lab.*, **24**, 34 (1958).

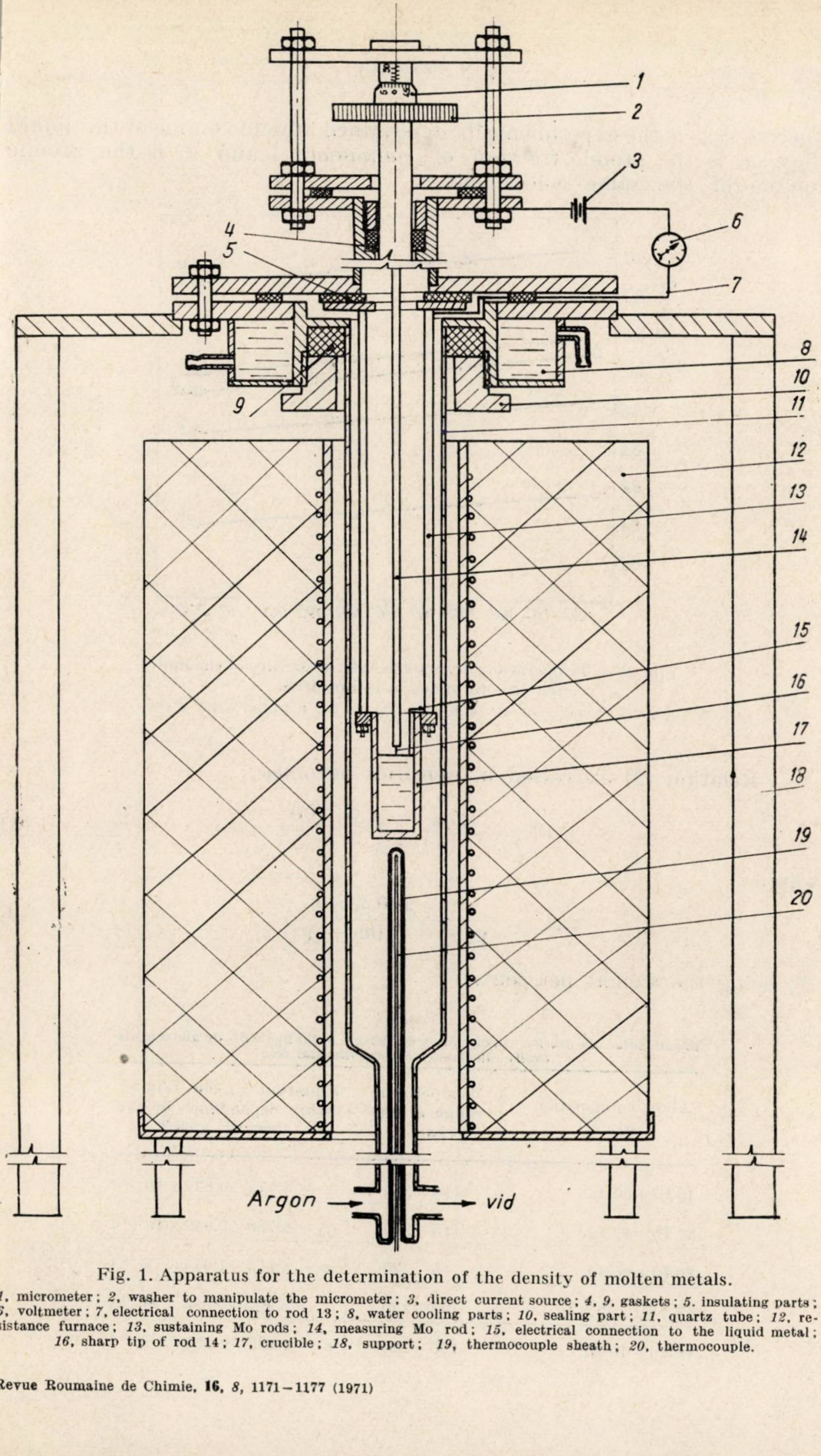


Fig. 1. Apparatus for the determination of the density of molten metals.

1, micrometer; *2*, washer to manipulate the micrometer; *3*, direct current source; *4*, *9*, gaskets; *5*. insulating parts; *6*, voltmeter; *7*, electrical connection to rod 13; *8*, water cooling parts; *10*, sealing part; *11*, quartz tube; *12*, resistance furnace; *13*, sustaining Mo rods; *14*, measuring Mo rod; *15*, electrical connection to the liquid metal; *16*, sharp tip of rod 14; *17*, crucible; *18*, support; *19*, thermocouple sheath; *20*, thermocouple.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1171–1177 (1971)

where $V_{A\ \mathrm{exp.}}$ is the experimentally determined atomic volume of the liquid alloy, x_i is the atomic fraction of component i and V_i is the atomic volume of the same component.

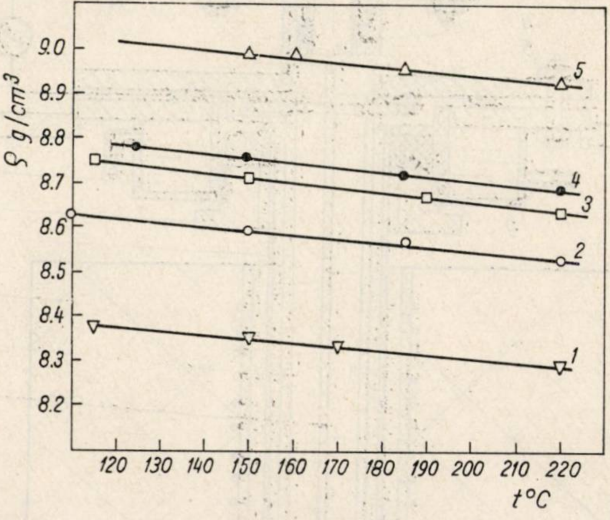


Fig. 2. — Temperature dependence of the density of the molten Bi—In alloys of composition :

1, 40 at. % Bi ; *2*, 47 at. % Bi ; *3*, 50 at. % Bi ; *4*, 53,7 at % Bi ; *5*, 60 at. % Bi.

Relation (2) expressed in densities becomes :

$$V^E = \frac{(\rho_{\mathrm{calc.}} - \rho_{\mathrm{exp.}})\,100}{\rho_{\mathrm{exp.}}} \tag{3}$$

where :

$$\rho_{\mathrm{calc.}} = \frac{100\,\rho_i\,\rho_j}{X_i\rho_j + (100 - X_i)\,\rho_i} \tag{4}$$

X_i being the weight per cent.

Table 1

Equations for the density — temperature dependence of the liquid Bi—In alloys statistically calculated from experimental data

Alloy composition at. %	Temperature range of the runs °C	Equation for the temperature dependence of the density, g/cm³
40 Bi+60 In	115—220	$\rho = 8.475 - 0.827\times10^{-3}\,t$
47 Bi+53 In	115—220	$\rho = 8.738 - 0.949\times10^{-3}\,t$
50 Bi+50 In	115—220	$\rho = 8.873 - 1.074\times10^{-3}\,t$
53,7 Bi+47,3 In	125—220	$\rho = 8.902 - 0.986\times10^{-3}\,t$
60 Bi+40 In	150—220	$\rho = 9.133 - 0.954\times10^{-3}\,t$

It results a positive excess volume for all the liquid alloys we have studied in the Bi—In system.

In figure 3 are given the density isotherms and in figure 4 the compositional variation of the excess volume of the Bi—In alloys studied in this paper.

A minimum of the excess volume is manifest in figure 4 for the liquid alloy of equiatomic composition, corresponding to the solid InBi compound. This minimum suggests that in the liquid alloy with 50 at % Bi the bounding interatomic forces among unlike atoms are stronger than for the neighbouring alloys. However, the decrease of the excess volume of the liquid InBi alloy does not lead to the establishing of negative values, as one would expect from the negative values of the excess enthalpy of the liquid alloy[2].

In figure 3 the broken line represents the ideal density isotherm at 115°, we have computed from the densities of the pure components given in the literature, [3,4] by using eq.(4).

One can see from figure 3 that the maximum on the experimental density isotherms at the composition of the InBi compound is more pronounced at the temperatures close to the melting point and it gets less and less marked as the temperature rises, tending to vanish above 220°. This behaviour of the density of the molten Bi-In investigated alloys can be accounted for by the fact that in the equiatomic alloy the excess volume increases while in the rest of the alloys the excess volume decreases as the temperature rises.

The moment when the determinations of the present paper have been made, the density of the liquid Bi—In alloys had not been studied in the literature. In a previous paper [5] concerning the viscosity of the molten InBi compound, we have published our data on the density of this liquid alloy needed for the viscosity calculations. Meanwhile a paper [6] comprising the densities of the liquid Bi—In alloys above 250°, performed by the picnometric method with two capillaries, has appeared. The temperature range of these determination is not overlapping that of our determinations, yet both sets of results show the same general trends in the variation of the density. The quoted paper [6] points to a negative excess volume computed on the basis of the additivity of the densities. This agrees with the positive excess volume calculated from our present data and from our previously published data, [5] on the basis of the volume addi-

---

[2] H. Hoshino, Y. Nakamura, M. Shimoji and K. Niwa, *Ber. Bunsen Ges. Physik. Chem.*, **69** 114 (1965).

[3] S. W. Strauss and L. E. Richards, *J. Nuclear Materials*, **1**, 12 (1963).

[4] A. Schneider and G. Heymer, *Z. anorg. Chem,.*, **286**, 118 (1956).

[5] N. Petrescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 67 (1969).

[6] N. L. Pokrovski, P. P. Pugchevichi and N. A. Golubev, *Zhur. fiz. Khim.*, **42**, 1544 (1968).

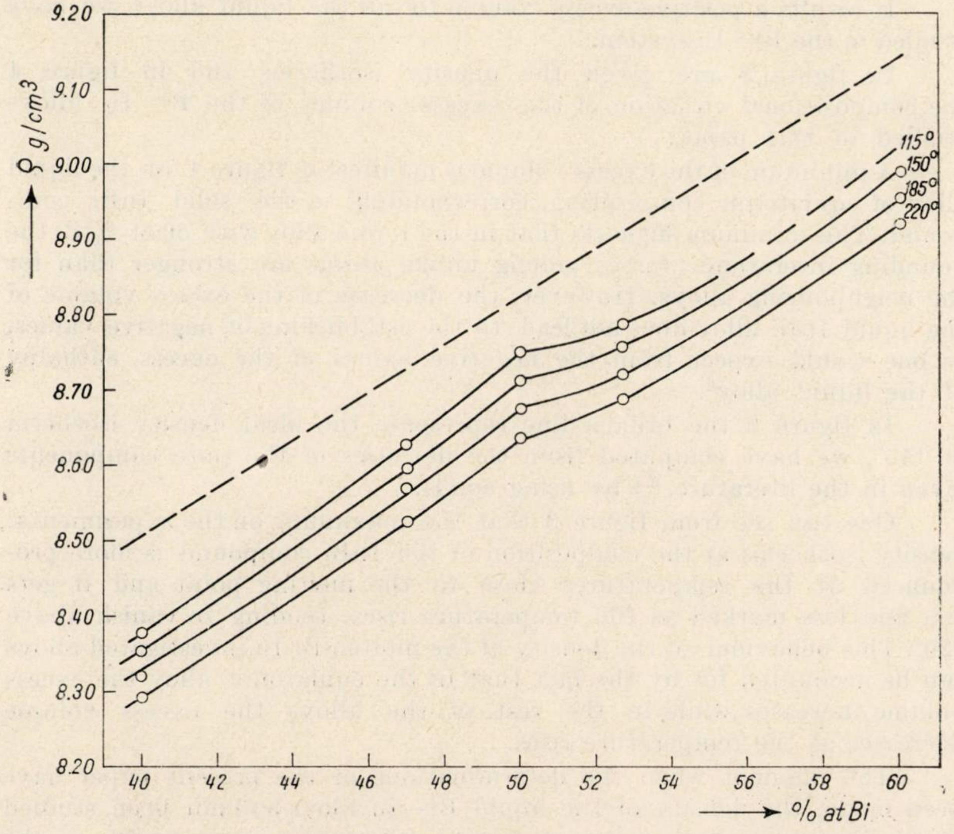


Fig. 3. — Density isotherms of the liquid Bi—In alloys,.

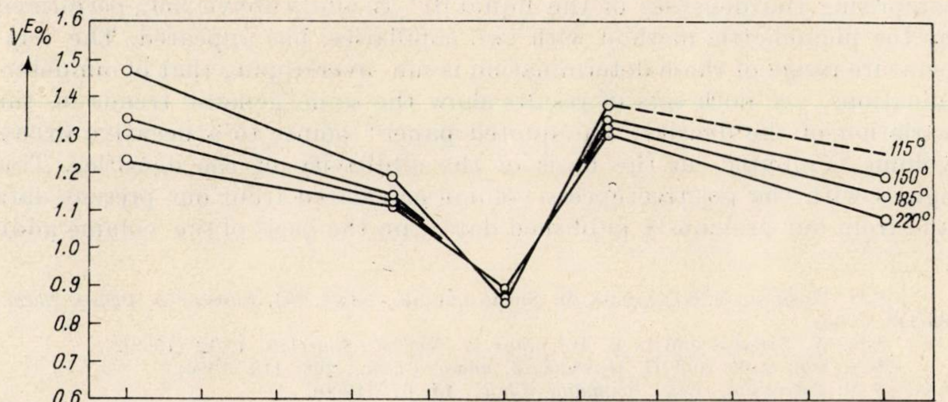


Fig. 4. — Composition dependence of the excess volume of the liquid Bi—In alloys.

tivity law (relations 2,3 and 4). The volume additivity law is of a more general applicability owing to the thermodynamical significance of the atomic excess volume.

Paper[6] does not point to any anomalies of the density at the equiatomic composition of the liquid Bi—In alloys. This agrees with the conclusions of the present paper according to whom these anomalies are manifest just about the melting temperature and tend to vanish at 220°. The quoted determinations[6] have been performed outside the temperature range studied by us and outside the temperature range where short range order induced anomalies are manifest in the liquid.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1171—1177 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1179–1183 (1971)

THE OXIDATION OF TUNGSTEN IN AIR

ANGELA GEANGU MOISIN

Center of Thermodynamics and solid salt systems. C.N.R., Institute of Physical Chemistry, University of Pavia, Italy

Received February 10, 1971

Studies were carried out on the oxidation of tungsten in air from 600° to 850°. The results obtained are in good agreement with the parabolic law, for all temperatures. The rate constants follow the Arrhenius law and the calculated activation energy was 40±2 kcal/mole.

The problem of tungsten oxidation in various atmospheres at normal or reduced pressures and at different temperatures has been the object of many studies.

In spite of this, the data obtained by various authors are not always in agreement.

Thus Gulbransen and Wysong,[1] Gorbunova and Arslambekov,[2] Gulbransen and Andrew[3] found that the law of tungsten oxidation in different conditions is a parabolic one from 400° to 1100°.

However, Schiel[4] found that the law of tungsten oxidation from 500° to 700° is linear, and Webb, Norton and Wagner[5] found between 700° and 1000° a paralinear one.

In our previous papers[6-8] we tried to follow the oxidation of tungsten from 600° to 1000° and from 25 to 760 mm Hg in CO_2. For all temperatures and pressures, the rates of oxidation were in good agreement with the parabolic law.

In the present study we have followed the oxidation of tungsten in air from 600° to 850°.

---

[1] E. A. Gulbransen and W. .S. Wysong, *Amer. Inst. Met. Eng.*, **175**, 611 (1948).

[2] K. M. Gorbunova and V. A. Arslambekov, *J. Chim. phys.*, **53**, 871 (1956).

[3] E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 619 (1960).

[4] E. Schiel, *Z. Metallkunde*, **29**, 209 (1957).

[5] W. W. Webb, J. T. Norton and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 107 (1956).

[6] D. Cismaru and A. Geangu Moisin, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 777 (1966).

[7] D. Cismaru and A. Geangu Moisin, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1425 (1967).

[8] D. Cismaru and A. Geangu Moisin, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 29 (1969).

EXPERIMENTAL

The substances employed and the method for preparing the tungsten surfaces were the same as described in our previous papers. [6−8]

We used the thermogravimetric method for studying the kinetic reaction. The isothermal weight changes *versus* time were obtained with a Du Pont de Nemours 950 Thermogravimetric Analyser and a 900 Differential Thermal Analyser.

The 950 Thermogravimetric Analyser is a semi-microbalance designed to measure the change of weight of a sample as a function of time, at different temperatures. It has been considered as consisting of three units; furnace assembly, balance assembly and the assembly containing the balance operating controls and electronic circuits. Temperatures are maintained constant at ±0.5°.

RESULTS

We studied the oxidation of tungsten in air at the following temperatures: 600°, 650°, 700°, 750°, 800°, 850°. The longest oxidation period studied was 20 minutes. The results obtained are shown in tables 1−3.

Table 1

Oxidation in air of tungsten

	Temperature : 600°		Temerature : 650°	
t(minutes)	Δm(mg)	$\Delta m/A.10^2$	Δm(mg)	$\Delta m/A.10^2$
5	0.020	3.40	0.065	9.84
10	0.035	6.03	0.120	18.10
15	0.050	8.60	0.170	25.70
20	0.065	11.20	0.210	31.80
25	0.075	12.93	0.250	37.80
30	0.090	15.50	0.280	42.40
35	0.095	16.37	0.315	47.70
40	0.110	18.90	0.345	52.20
	$A=0.58$ cm^1		$A = 0.66$ cm^2	

Table 2

Oxidation in air of tungsten

Temperature : 700°		Temperature : 750°	
Δm(mg)	$\Delta m/A.10^2$	Δm(mg)	$\Delta m/A.10^2$
0.025	6.41	0.070	17.50
0.040	10.25	0.145	36.25
0.055	14.10	0.210	52.50
0.075	19.23	0.270	67.50
0.090	23.07	0.310	77.50
0.100	25.64	0.370	92.50
0.110	28.20	0.410	102.50
0.120	30.70	0.445	111.25
0.140	35.80	0.480	120.00
$A = 0.39$cm^2		$A= 0.4$ cm^2	

Table 3

Oxidation in air of tungsten

	Temperature : 800°		Temperature : 850°	
t(minutes)	Δm(mg)	$\Delta m/A.10^2$	Δm(mg)	$\Delta m/A.10^2$
0.5	0.095	26.30	0.095	33.92
1	0.180	50.00	0.220	78.50
1.5	0.240	66.00	0.290	103.50
2	0.295	81.90	0.350	125.00
2.5	0.340	94.40	0.400	148.80
3	0.380	105.50	0.460	164.20
3.5	0.415	115.20	0.520	185.70
4	0.445	125.00	0.580	207.10
4.5	0.480	133.00	0.630	225.00
5	0.510	141.00	0.680	242.80
5.5	0.540	150.00	0.720	257.10
6	0.565	156.00	0.770	275.25
6.5	0.600	166.00	0.815	291.00
7	0.625	173.60	0.855	305.00
7.5	0.660	183.30	0.890	317.00
8	0.695	193.00	0.930	332.10
8.5	0.735	204.00	0.960	342.80
9	0.780	216.60	0.990	353.50
	$A = 0.36$cm		$A = 0.28\text{cm}^2$	

Figue 1 represents these results for four temperatures.

The examination of these curves shows that they are of parabolic shape. For thise reason we have plotted the oxidation data in $\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 - t$ coordinates, in figure 2.

We obtained straight lines. These plots show that the oxidation of tungsten in air, at these temperatures, fits the parabolic law :

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = kt + c$$

The rate constants, k, obtained at these temperatures were employed to plot log k *versus* $10^4/T$ and to compute the activation energy. Table 4 and in figure 3 represent these results.

Table 4

Arrhenius equation for the oxidation in air of tungsten from 600° to 850°C

T°K	10^4/T	K	log K
873	11.45	1.05×10^{-3}	3.021
923	10.83	7.5×10^{-3}	3.875
973	10.27	1.50×10^{-2}	2.176
1 023	9.77	1.98×10^{-1}	1.296
1 073	9.31	3.60×10^{-1}	1.556
1 173	8.90	1.68	0.225

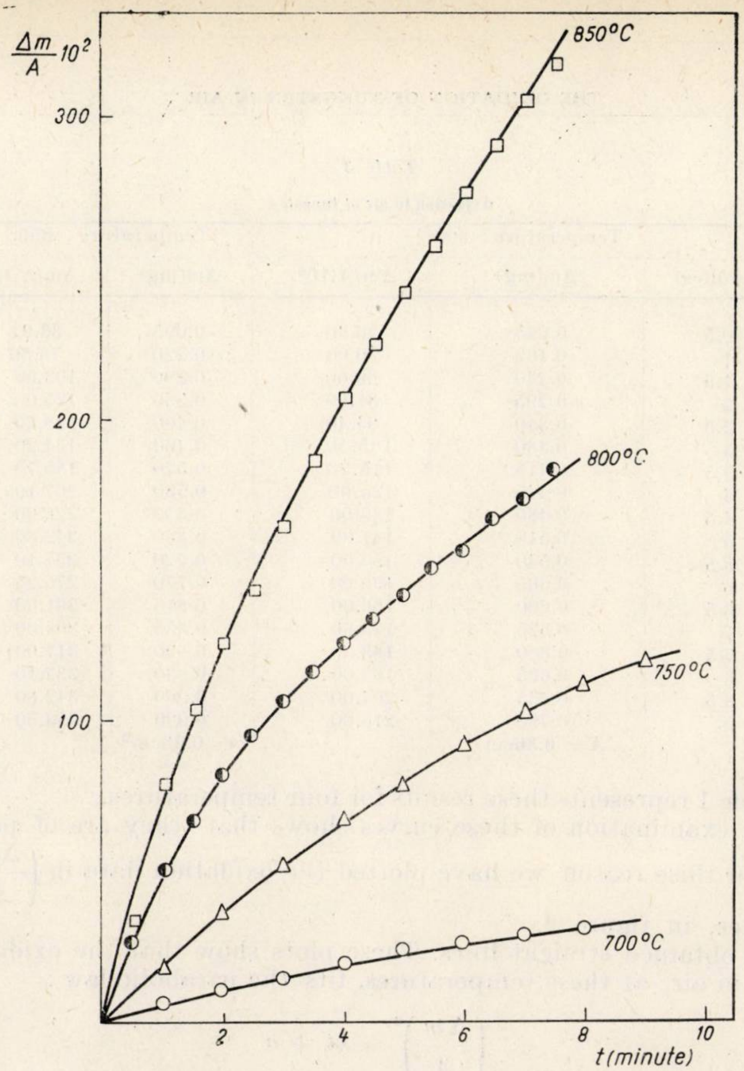


Fig. 1. — Weight changes *versus* time at different temperatures.

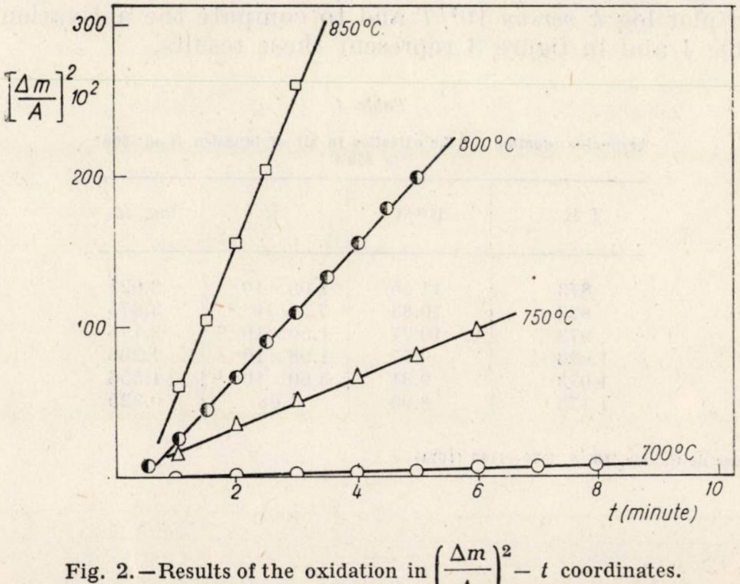


Fig. 2. — Results of the oxidation in $\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 - t$ coordinates.

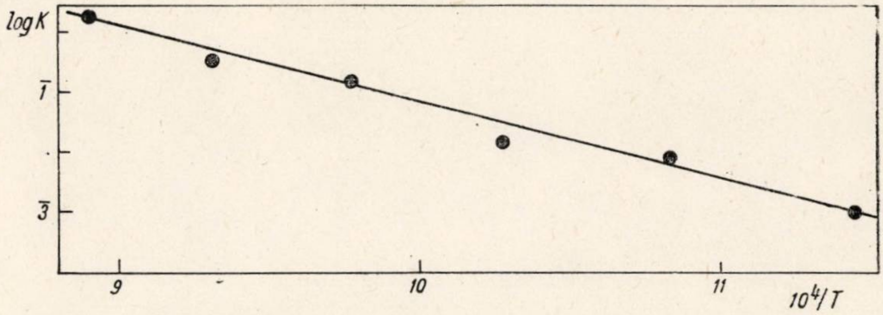


Fig. 3.— Plot of log k versus $10^4/T$.

The activation energy is $E = 40 \pm 2$ kcal/mol.

At all temperatures the metal is covered by a protective oxide layer. The yellow-green color of this oxide layer is different from the violet-brown color obtained by the oxidation of tungsten in CO_2.

CONCLUSIONS

We have studied the oxidation of tungsten in air between 600°—850°.

In this temperature range the oxidation followed a parabolic law.

The activation energy obtained is quite different from that obtained for the oxidation of tungsten in CO_2.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 8, 1185–1192 (1971)

KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES. XXXV *)

FORMATION OF THE 1,2-$[Co(en)_2 Br PYRIDINE]^{2+}$ COMPLEX ION AND ITS AQUATION KINETICS IN ACID SOLUTIONS

CS. VÁRHELYI and J. ZSAKÓ

Faculty of Chemistry, Chair of Inorganic Chemistry,
Babeș-Bolyai University, str. Arany János 11, Cluj, Romania

Received June 4, 1970

The syntnesis of the complex ion 1,2-$[Co(en)_2$ Br pyridine$]^{2+}$ and of 12 new salts of this ion is reported. UV, visible and IR spectra are recorded and discussed. The aquation kinetics of $[Co(en)_2$ Br pyridine$]^{2+}$ is studied in acid solutions. From experimental data the kinetic parameters $\Delta H^{\ddagger} = 23.8$ kcal/mole and $\Delta S^{\ddagger} = -5.1$ e.u. are derived. An S_N1 mechanism is suggested and results are compared with the kinetic behaviour of the analogous chloro-derivative.

The number of the known bromo-pentamine-cobalt (III)-complexes is much smaller than the number of the analogous chloro-pentamines. The $[Co(NH_3)_5 Br]^{2+}$ was obtained by Jörgensen,[1] the synthesis of $[Co(en)_2 Br NH_3]^{2+}$ was reported by Werner.[2] Some authors observed that by interaction of the dichloro-praseo and dibromo-praseo-salts with aliphatic or aromatic amines $[Co(en)_2 X amine]^{2+}$, $[Co(en)_2 X (H_2O)]^{2+}$ can be formed, praseo to violeo geometric rearrangement can occur, or due to some complicated mechanisms even $[Co(en)_3]^{3+}$ can be formed.[3–5] According to our observations, in the presence of amino-alcohols (mono-, di-, triethanolamine, dimethylaminoethanol), of aromatic diamines (*p*- and *m*-phenylenediamine, 2,4-toluylendiamine) and of aminophenols (*o*-, *m*-, *p*-amino-phenol) always $[Co(en)_3]^{3+}$ is formed as the main product of the reaction. This product was identified preparatively, by isolating several derivatives of it, formed with $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$, $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ and $[Cr(NCS)_4(amine)_2]^-$ type anions.

---

*) XXXIV. J. Zsakó, Cs. Várhelyi and F. Kormos, *Rev. Roumaine Chim.*, (in press).

[1] S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, (2), **19**, 49 (1879).

[2] A. Werner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, 1887 (1911).

[3] H. Meisenheimer and E. Kiderlen, *Liebigs Ann. Chem.*, **438**, 217 (1924).

[4] J. Bailar and J. B. Work, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 176 (1945).

[5] J. Bailar and L. B. Clapp, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 171 (1945).

Ablov's investigations have shown[6] the formation of $[Co(en)_2\ Br\ amine]^{2+}$ type complexes from 1,6-$[Co(en)_2\ Br_2]^{2+}$ under the action of aromatic amines, if the pK_b value of the amine is between 9 and 11. If the amine is a weaker base, only geometric isomeric rearrengement occurs or $[Co(en)_2\ Br\ H_2O]^{2+}$ is formed. After Bailar and Clapp[5] the process must be more complex and only the basicity of the amine cannot explain the mechanism of the reaction and the nature of its products.

The action of heterocyclic amines upon the 1,6-$[Co(en)_2Br_2]^+$ has not yet been studied. We observed the pyridine and the alkyl-pyridine derivatives, substituted in position 3 and 4, to enter easily the internal co-ordination sphere of the complex, giving $[Co(en)_2\ Br\ amine]^{2+}$ type derivatives. On the contrary, the pyridine derivatives, substituted in the position 2 or in 2 and 6 do not enter the internal co-ordination sphere of the complexes, due to steric hindrance. This phenomenon has been observed in the case of α-picoline, 2,6-lutidine, 2, 4, 6-collidine and 2-methyl-5-ethyl-pyridine.

In the present paper the $[Co(en)_2\ Br\ pyridine]^{2+}$ derivatives have been studied. The composition of the $[Co(en)_2\ Br\text{-}pyridine]^{2+}$ complex cation was checked up by isolating 12 products of double exchange reactions. As observed by us, the concentrated solutions of $NaNO_3$, $NaClO_4$, $NaClO_3$, NaI and $NaBF_4$ precipitate easily soluble, crystalline products from the aqueous solutions of $[Co(en)_2\ Br\ Py]Br_2$. The products of the double exchange reactions with picric acid, with Erdmann-salt, and especially with Reinecke-salt,[7] are quite sparingly soluble. We observed that the $H[Co(\alpha\text{-dioxime})_2X_2]$ type complex acids do not precipitate the studied complex cation, even from its concentrated aqueous solutions.

The salts of $[Co(en)_2\ Br\ pyridine]^{2+}$ with colourless anions are coloured in red. The absorption spectrum of $[Co(en)_2\ Br\ pyridine]\ (NO_3)_2$, in the visible and UV regions, is given in figure 1. The absorption maxima are characterized by the following wavelength and molar absorbance data :

λ_1 nm 545, log ε_1 : 2.29, λ_2 nm 360_i, log ε_2 : 2.86

λ_3 nm 300_i, log ε_3 : 3.61, λ_4 nm 244, log ε_4 : 4.56

The IR spectrum of $[Co(en)_2\ Br\ pyridine]\ (NO_3)_2$ is given in figure 2. This spectrum enables to choose between the *cis* and *trans* geometric configurations, viz. on the basis of the CH_2 rocking frequencies of the cobalt-ethylenediamine rings. These frequencies are presented in table 1 for $[Co(en)_2\ Br\ pyridine]\ (NO_3)_2$ as compared to some alkylamine derivatives examined by Baldwin[8] and by Chan et al.[9]

Since in the 870—900 cm^{-1} region two rocking frequencies appear, the studied $[Co(en)_2\ Br\ pyridine]\ (NO_3)_2$ must have a *cis* geometric configuration. The 515 cm^{-1} and 465 cm^{-1} absorption bands, which appear by $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, too, can be assigned probably to ν_C-N and this is consistent with the covalent character of the Co-N bond. The values of the ν_N—H stretching vibrations (3220, 3120—40 cm^{-1}) plead also for the strong covalent character of the Co-N bond.

---

[6] A. V. Ablov, *Bull. Soc. chim. France.*, (5) **4**, 1783 (1937).

[7] Cs. Várhelyi and I. Gănescu, *Monatsh*, **98**, 472 (1967).

[8] M. E. Baldwin, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4369.

[9] S. C. Chan, C. Y. Cheng and F. Leh., *J. Chem. Soc.*, (*A*), **1967**, 1586.

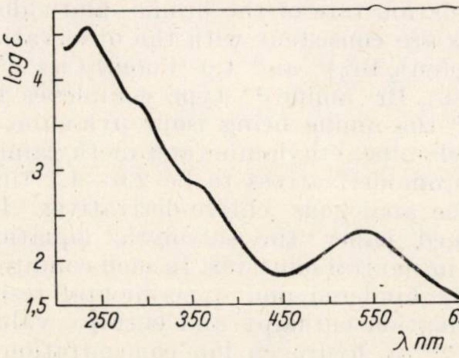


Fig. 1. — Visible and UV spectrum of $[Co(en)_2\,Br\,pyridine]\,(NO_3)_2$.

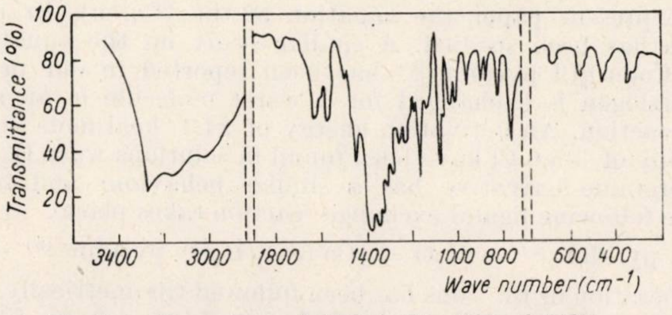


Fig. 2. — IR spectrum of $[Co(en)_2\,Br\,pyridine]\,(NO_3)_2$.

Table 1

CH_2-rocking frequencies (cm^{-1}) in the infrared spectra of some $[Co(en)_2\,(Amine)\,Y]X_2$ type complexes

Formula	Frequency	Reference
trans-$[Co(en)_2(NH_3)\,(H_2O)]\,(NO_3)_3$	888	8
trans-$[Co(en)_2Cl(NH_3)]\,(ClO_4)_2$	888	8
cis-$[Co(en)_2Cl(NH_3)]\,(NO_3)_2$	900, 893	8
cis-$[Co(en)_2$ Br(Ethylamine)$]Br_2$	893, 874	9
cis- $[Co(en)_2$ Br(n-Propylamine)$]\,(NO_3)_2$	890, 876	9
$[Co(en)_2$ Br(pyridine)$]\,(NO_3)_2$	901, 881	

The aquation kinetics of the bromo-pentamine type complexes was very little studied, as compared to the analogous chloro-derivatives. Lamb and Marden [10] observed the rate of aquation of $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ to be about three times larger than that of $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. The influence of Hg^{2+} upon the aquation of $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ has been studied by Brönsted and Livingstone.[11] The aquation of $[Co(NH_3)_5 Br]^{2+}$ in heavy water has been investigated by Adamson and Basolo.[12] A thorough study of the acid and basic hydrolysis made by Bushnell and Lalor [13] and by Davies and Lalor [14] showed the ratio of the aquation rate of the bromo- and chloropentamine to equal 3. These results are consistent with the observations concerning the aquation of 1,6-$[Co(en)_2 Br_2]^+$ and 1,6-$[Co(en)_2Cl_2]^+$.[15-17]

---

[10] A. Lamb and F. Marden, *J. Amer. Chem. Soc.*, **33**, 1908 (1911).

The aquation kinetics of $[Co(en)_2 Br\ amine]^{2+}$ type complexes has been studied only by Chan et al., [9] the amine being isopropylamine, n-propylamine, allylamine, prop-2-ynylamine, ethylamine and methylamine. They found the aquation rate of bromoderivatives to be 2.6—4.7 times larger than the aquation rate of the analogous chloro-derivatives. Unfortunately, in the above mentioned paper "the solvolytic aquation" has been studied, i.e. the aquation in neutral solutions. In such conditions the basic hydrolysis is not entirely hindered and experimental results do not allow to derive trustful activation enthalpy and entropy values. As shown in our previous papers,[18,19] a hydrogen ion concentration of at least 10^{-3} M is needed to hinder the basic hydrolysis.

In the present paper the aquation of the $[Co(en)_2\ Br\ pyridine]^{2+}$ complex ion has been studied. A similar study on the aquation of the analogous $[Co(en)_2Cl\ pyridine]^{2+}$ has been reported in our previous paper.[19] The halogen is exchanged for a water molecule in an apparently first order reaction. An activation energy of 24.4 kcal/mole and an activation entropy of —5.0 Cl have been found in solutions with $[H^+]=10^{-2}$M.

The bromine-derivative has a similar behaviour and in aqueous solutions the following ligand exchange reaction takes place :

$$[Co(en)_2\ Br\ pyridine]^{2+} + H_2O = [Co\ (en)_2(H_2O)\ pyridine]^{3+} + Br^- \quad (1)$$

The liberation of Br^- ions has been followed titrimetrically, by means of silver nitrate solution and a graphical plot of log c_0/c *vs.* time showed a good linearity, which enabled us to derive apparent first order rate constants. The influence of perchloric acid upon rate constants is the same as observed in the case of $[Co(en)_2\ Cl\ amine]^{2+}$ type complexes, [4,5] i.e. rate constants decrease with increasing acidity, until $[H^+]$ reaches the value of about 10^{-3} mole/l and then remains constant on the further increasing of $[H^+]$. This effect is visualised in figure 3.

In addition the influence of the temperature has been studied in order to derive activation enthalpy and entropy values. All kinetic runs have been carried out in solutions with $[H^+] = 10^{-3}$ M and at the constant ionic strength of $\mu = 0.1$ M. The graphical plot log c_0/c *vs.* time for several runs is given in figure 4.

---

[11] J. N. Brönsted and R. Livingstone, *J. Amer. Chem.. Soc.*, **49**, 435 (1927).

[12] A. W. Adamson and F. Basolo, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1261 (1955).

[13] G. W. Bushnell and G. C. Lalor, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **30**, 219 (1968).

[14] M. B. Davies and G. C. Lalor, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **31**, 799 (1969).

[15] H. Brüll, *Compt. rend.* **202**, 1584 (1936); **204**, 349 (1937).

[16] S. C. Chan and M. L. Taube, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5700.

[17] F. Basolo, E. Matoush and R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4883 (1956).

[18] J. Zsákó, Cs. Várhelyi and L. Banici, *Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem.*, **13**, (2) 21 (1968).

[19] J. Zsakó, Cs. Várhelyi and D. Dobocan, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **31**, 1459 (1969)

As seen, at the beginning of the aquation a good linearity is observed but at higher transformation degrees negative deviations appear, indicating the reversible character of the aquation reaction, reported also by Chan et al. [9] in the case of other $[Co(en)_2\,Br\ amine]^{2+}$ type complexes. From the slope of the straight lines, corresponding to the linear portion of log $c_0/c - t$, curves, first order rate constants have been derived. Mean values of these rate constants are given in table 2 (k_{Br}).

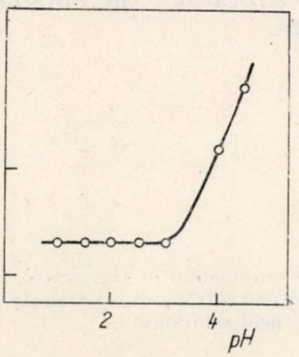


Fig. 3. — Influence of the hydrogen ion concentration upon the rate constant of the aquation at 60°.

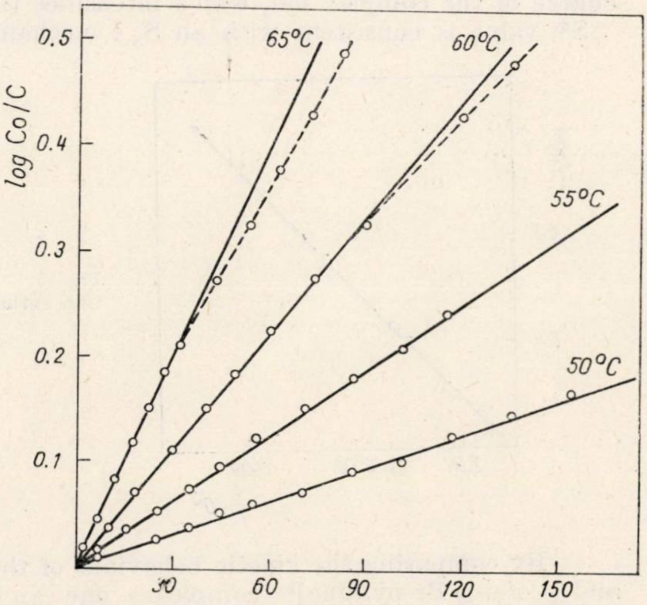


Fig. 4. — Determination of first order rate constants.
$[H^+] = 10^{-3}$ M, $\mu = 0.1$ M.

Table 2

First order rate constants of reaction (I) in acid solutions, as compared to the same data for $[Co(en)_2Cl\ pyridine]^{2+}$

t°	$k_{Br} \times 10^4, s^{-1}$	$k_{Cl} \times 10^4, s^{-1}$	k_{Br}/k_{Cl}
50	0.43	0.15[19]	2.87
55	0.78	—	
60	1.32	0.48[19]	2.75
65	2.38	0.80[19]	2.97

The graphical plot of log k/T *versus* $1/T$ showed a good linearity, as seen in figure 5.

By means of the least square method the following activation enthalpy and entropy values have been derived :

$$\Delta H^{\ddagger} = 23.8 \pm 0.4 \text{ kcal/mole}, \quad \Delta S^{\ddagger} = -5.1 \pm 1.2 \text{ Cl}$$

Errors have been calculated in the usual statistical way, on the basis of the standard deviations, by using tabulated $t_{0.95}$ values.

The small negative activation entropy value suggests an S_N1 mechanism. Since the dissociation of Br leads to the increase of the electrical charge of the complex ion, which intensifies the hydration, the obtained $\Delta S^{\ddagger}$ value is consistent with an $S_N 1$ mechanism.

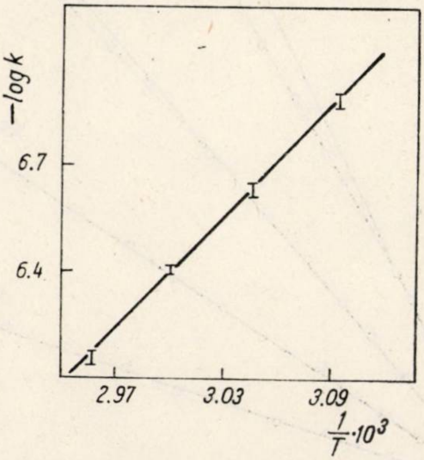


Fig. 5. — Determination of the activation enthalpy and entropy of reaction (1) in acid solutions.

By comparing the kinetic behaviour of the $[Co(en)_2\ Cl\ pyridine]^{2+}$ and $[Co(en)_2\ Br\ pyidine]^{2+}$ complexes, one can see, that the aquation rate of the bromo-derivative is almost three times larger than that of the chloro-derivative (see table 2). This is in agreement with the above mentioned observations concerning the aquation of bromo- and chloro-pentamine type complexes. Meanwhile the activation enthalpy of the bromo-derivative is smaller, than that of the chloro-derivative in agreement with the presumed S_N1 mechanism since in this case only bond breaking is involved in the formation of the transition state, so that the activation enthalpies are expected to be in the order Br<Cl, i.e. the same as for the dissociation energies of the cobalt-halogen bonds. [9]

EXPERIMENTAL

Synthesis of $[Co(en)_2\ Br\ pyridine](NO_3)_2$: 42 g (0.1 mole) of *trans*-$[Co(en)_2\ Br_2]Br$, completely acid free, are dissolved in 150 ml water and 9 g (0.11 mole) of pyridine is added drop by drop. The yellow-green solution becomes gradually violet-red. After standing about 12 hr it is mixed with a concentrated aqueous solution of 100 g $NaNO_3$. After a short time a brilliant, reddish-violet precipitate (irregular plates) appears. After 15—20 minutes the substance is filtered, washed with water and dried on air. Yield : 60 per cent.

Analysis. Found : Co, 12.68 ; NO_3, 26.70 ;

$[Co(C_2H_8N_2)_2\ Br\ C_5H_5N](NO_3)_2$ (Mol. weight : 461.9)

Calcd : Co, 12.75 ; NO_3, 26.84.

Synthesis of the new products : 25 ml aqueous solution, containing 5 m-mole of *trans*-$[Co(en)_2Br_2]Br$ is treated with 5 m-mole pyridine as described and then one of following solutions is added : 25 ml 25% solution of $NH_4.Br$; 25 ml 20% solution of NaI, 10ml conc. solution of $NaBF_4$; 25 ml 30% solution of $HClO_4$; 25 ml 10% solution of $K_2Cr_2O_7$; 25 ml conc. solution of $Na_2S_2O_8$; 500 ml 1% solution of picric acid; 500 ml 1% solution (in ethanol-water mixture 1 : 4) of $|NH_4[Cr(NCS)_4$ $(aniline)_2]$ 500 ml 1% solution (in ethanol-water mixture 1 : 3) of *p*-toluidine.$H[Cr(NCS)_4$ (*p*-toluidine$)_2]$; respectively 500 ml 1% solution (in the same ethanol-water mixture) of *p*-anisidine. $H[Cr(NCS)_4-$(*p*-anisidine$)_2]$. The precipitate is filtered off after standing 20–30 minutes, then washed several times with water and dried in air, at room temperature, for 3–4 days.

Table 3 are gives the synthesis and analysis data for 11 new complexes of this type.

Table 3

New derivatives of the type $[Co(en)_2Br\ pyridine]\ X_2$

No.	Formula	Mol. weight calcd.	Yield %	Appearance		Analysis	
						Calcd.	Found
1	$[Co(en)_2Br\ Py]Br_2$	497.8	45	red-violet prisms	Co Br^-	11.84 32.11	11.75 32.32
2	$[Co(en)_2\ Br\ Py]J_2$	591.8	60	red-brown plates	Co J	9.96 42.89	9.79 42.95
3	$[Co(en)_2Br\ Py]\ (BF_4)_2$	511.6	55	red-violet hexagonal plates	Co	11.52	11.45
4	$[Co(en)_2Br\ Py]\ (ClO_4)_2$	536.8	60	red-violet rhombohedric plates	Co ClO_4	10.98 37.04	10.83 36.20
5	$[Co(en)_2\ Br\ Py]\ S_2O_8$	530.1	30	brilliant, red-violet regular prisms	Co S_2O_8	11.12 36.24	11.01 35.89
6	$[Co(en)_2Br\ Py]Cr_2O_7$	553.9	70	brown plates	Co+2Cr N	29.41 12.64	29.50 12.46
7	$[Co(en)_2Br\ Py]$ (picrate$)_2$	794.2	85	yellow thin acicular cryst. aggregate	Co	7.42	7.36
8	$[Co(en)_2\ Br\ Py]$ $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$	892	35	brown prisms	Co N	19.82 26.70	19.66 26.55
9	$[Co(en)_2\ Br\ Py]$ $[Cr(NCS)_4$ (aniline$)_2]_2$	1279.1	90	light red microcryst.	Co+2 Cr N	12.74 18.62	12.85 18.44
10	$[Co(en)_2\ Br\ Py]$ $[Cr(NCS)_4$(p-toluidine$)_2]_2$	1335.2	90	light redbrown microcryst.	Co+2 Cr N	12.21 17.84	12.13 17.66
11	$[Co(en)_2\ Br\ Py]$ $[Cr(NCS)_4$(p-anisidine$)_2]_2$	1367.25	90	light red-violet microcryst.	Co+2 Cr N	11.92 17.41	11.79 17 52

Analysis. Cobalt was determined complexometrically, after destruction of the samples with sulfuric acid (98%) and some crystals of KNO_3, in the presence of murexide indicator. The sum of the metals was determined by weighing the $Co_3O_4+Cr_2O_3$, obtained by a 2-hr calcination of the complex at 900—920°. Sulphur was determined gravimetrically as $BaSO_4$.

The anions Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^- were determined volumetrically. A sample of 0.400—0.600 g of the complex salt was dissolved in 50 ml water. The solution was passed through an ion exchange column (with Amberlite IR 120, R-H form) and the HBr, HI, HNO_3 or $HClO_4$ in the eluant titrated with a 0.05 M NaOH solution.

Spectral examinations. The visible and UV spectra were obatined with a Beckmann Model DB recording spectrophotometer, using aqueous solutions in 1 cm cell. The concentration of the solution was 2×10^{-3} and 1×10^{-4} mole/l respectively. The IR spectrum was obtained using a "UR-Carl Zeiss-Jena" infrared spectrophotometer. Measurements were made on potassium bromide pellet of the complex.

Kinetic measurements. The weighed samples of the complex were dissolved at the desired temperature in distilled water, and the acidity and ionic strength adjusted with $HClO_4$ and $NaNO_3$ solutions (all preheated to the temperature of the experiment). The liberated Br^- ions were determined during the runs by potentiometric titrations; 10 ml samples were cooled quickly to 0°, 20 ml 0.1 N HNO_3 was added (cooled to 0° too) and the bromide ion was titrated with 0.01 N $AgNO_3$ solution, using a silver wire as indicator electrode. At each temperature at least three parallel runs were made with different initial concentrations of the complex ion, varying between 3×10^{-3} and 6×10^{-3} M.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1193–1196 (1971)

ANWENDUNG DER β-RÜCKSTRAHLUNG BEI DER BESTIMMUNG DER RELATIVEN KONZENTRATION IM FALLE DER TRENNUNG DES UO_2^{2+} VON EINIGEN BEGLEITENDEN ELEMENTEN AUF EINER MIKROKOLONNE MIT DEM KATIONENAUSTAUSCHER CS-3

RALUCA RIPAN, V. SĂCELEAN und N. PASCU

Aus dem Chemischen Institut Cluj, str. Donáth, 63–105

Eingegangen am 8. März 1971

Es wurde die Möglichkeit der Anwendung der β-Rückstrahlung bei der Bestimmung der relativen Konzentration in einem Tropfen im Falle der Trennung der binären Systeme $UO_2^{2+}-Me^{n+}$ (wo $Me^{n+} = Cd^{2+}$, Pb^{2+} und Bi^{3+}) auf der Mikrokolonne mit dem Kationenaustauscher Vionit CS-3 untersucht.

Die Mikrokolonnen mit organischen Ionenaustauschern haben eine weite praktische Anwendbarkeit bei der Trennung radioaktiver Isotopen gefunden, u. zw. wegen den vielfachen Vorteilen, die sie im Verhältnis zu andern Trennungsmethoden bieten, und zwar : ein hoher Reinheitsgrad, Einfachheit und Rapidität der Durchführung der Trennungen.

In diesem Fall werden die verschiedenen Fraktionen tropfenweise kollektiert, und aus der graphischen Darstellung der Aktivität jedes Tropfens in Funktion der Tropfenanzahl (nach dem Abnehmen des freien Volumens der Kolonne) werden die Elutionskurven bestimmt.

Die vorliegende Arbeit verwertet die Eigenschaft der β-Rückstrahlung beim Studium der Trennung einiger Elemente auf einer Mikrokolonne ohne Verwendung von radioaktiven Isotopen.

Wir erwähnen, daß dieselbe Methode von Tölgyessy und Kriván [1] in der Papierchromatographie beim Studium der Trennung von Pb^{2+}, Hg^{2+} und Bi^{3+} mit Hilfe der deszendenten Methode angewendet wurde.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung unserer Arbeiten der praktischen Anwendung der β-Rückstrahlung,[2–8] wie auch des Studiums der Trennung des UO_2^{2+} von einigen Kationen auf einheimischen Ionenaustauschern [9]

---

[1] J. Tölgyessy und V. Kriván, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **26**, 273 (1961).

[2] R. Ripan, Gh. Marcu und Gh. Murgu, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **7**, 53 (1962).

[3] Gh. Marcu, Fl. Tolea und V. Săcelean, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **12**, 51 (1967).

[4] Gh. Marcu, Fl. Tolea und V. Săcelean, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 653 (1967).

[5] Gh. Marcu, Fl. Tolea und V. Săcelean, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1365 (1968).

[6] Gh. Marcu und V. Săcelean, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1463 (1968).

[7] Gh. Marcu und V. Săcelean, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **14**, 19 (1969).

[8] Gh. Marcu und V. Săcelean, *Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem.*, **14**, 139 (1969).

In Fortsetzung bringen wir das Studium und die Ergebnisse der Trennung der binären Systeme $UO_2^{2+} - Me^{n+}$(wo $Me^{n+} = Cd^{2+}$, Pb^{2+} oder Bi^{3+}) auf der Mikrokolonne mit dem sulfonischen stark sauren Kationenaustauscher Vionit CS-3 auf Grund von Polystyroldivynilbenzol (7% DVB), wobei die relativen Konzentrationen mit Hilfe der β-Rückstrahlung bestimmt wurden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Trennungen wurden auf einer Glasaustauschersäule von 100 × 2 mm, gefüllt mit dem Kationenaustauscher Vionit CS-3 mit der Korngröße ~20–30 μ, durchgeführt. Der Ionenaustauscher wurde von den Spuren der Elemente, die er enthält, mit Hilfe einer 0,5 M diammoniakalischen Zitratlösung gereinigt. Der Ionenaustauscher wird in H-Form mit 10% HCl gebracht und in die NH_4-Form mit 10% NH_4Cl.

Die Durchflußgeschwindigkeit der Eluenten, die mit Hilfe eines Druckes von 1–2 at. hergestellt wird, war 1 Tropfen/55–65 sec., das freie Volumen der Kolonne, $V_0 = 4$ Tropfen, und das Volumen eines Tropfens war 0,04 ml.

Die Tropfen wurden auf Whatman 1-Papierrondellen mit einem Durchmesser von 2 cm aufgefangen.

Um die Intensität der von den Elementen, die sich auf den Papierrondellen befinden, rückgestrahlten β-Strahlen zu bestimmen, wurde eine Batterie von zwei in parallel geschalteten G. M.-Zählern, des Typs STS-6, die an einen Nuklear-Zähler geschaltet wurde, verwendet.

Die Zähler wurden auf einer Plexiglasplatte in einem Abstand von 3 cm befestigt. Als Quelle für die β-Strahlen wurde $^{204}TlNO_3$ von ~3 mCi verwendet, eine kreisförmige Quelle mit einer Fläche von 3,14 cm^2, die zwischen die zwei Zähler in einem Abstand von 0,5 cm von der Rondelle gestellt wurde.

Um die Bestimmungen durchzuführen, wird jede Papierrondelle, die die zu untersuchende Substanz enthält, auf ein Polyäthylenband von 15 μ Dicke, 3,2 cm Breite und 18 cm Länge unter die β-Strahlen-Quelle gestellt.

Das Band wird an den Enden an einem Plexyglasständer in 14 cm Höhe befestigt, welches unter die Zähler gebracht werden kann oder heraus genommen werden kann, um die Papierrondellen wechseln zu können. Um die Papierrondellen auf dieselbe Stelle zu setzen, wird auf die Kehrseite des Bandes ein Kreis mit einem Durchmesser von 2 cm genau unter die Strahlen-Quelle vorgezeichnet.

Ebenfalls um andere geometrische Bedingungen zu berücksichtigen wird empfohlen, daß die getrockneten Rondellen mit der Substanz, bevor ihnen die Intensität der rückgestrahlten β-Strahlen gemessen wird, mit derselben Tropfenanzahl des gebrauchten Eluenten angefeuchtet werden sollen, die im Zentrum der Rondelle aufgetragen werden, um besser an das Polyäthylenband anzuhaften.

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Die experimentellen Daten, die bei der Trennung der binären Systeme gebildet aus 1,7 mg UO_2^{2+} – 1,8 mg Me^{n+} (wo $Me^{n+} = Cd^{2+}$, Pb^{2+}, Bi^{3+}) erhalten wurden, sind in den Tabellen 1 und 2 eingetragen.

---

[9] Gh. Marcu und V. Săcelean, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **13**, 89 (1968).

Tabelle 1

Chromatographische Trennung des binären Systems $UO_2^{2+}-Cd^{2+}$ auf einer Mikrokolonne mit dem Kationenaustauscher Vionit CS-3 durch selektive Elution

Nr.	Erstes eluiertes Element	Eluent	Tropfenanzahl	Λ, Puls/min.	Zweites eluiertes Element	Eluent	Tropfenanzahl	Λ, Puls/min.
1	UO_2^{2+}	$H_2C_2O_4$	4	52	Cd^{2+}	HCl	3	258
		0,5 M	5	176		2,2 M	4	193
			6	224			5	40
			7	154				
			8	26				
2	UO_2^{2+}	NH_4CH_3COO	4	204	Cd^{2+}	HCl	4	228
		0,8 M	5	312		2,2 M	5	286
			6	110				
			7	58				
			8	8				

Tabelle 2

Chromatographische Trennung der binären Systeme $UO_2^{2+}-Me^{n+}$ (wo $Me^{n+}=Cd^{2+}$, Pb^{2+} oder Bi^{3+}) auf einer Mikrokolonne mit dem Kationenaustauscher Vionit CS-3 mit demselben Eluenten für ein binäres System

Erstes eluiertes Element	Tropfenanzahl	Λ, Puls/min.	Zweites eluiertes Element	Tropfenanzahl	Λ, Puls/min.
	a. System	$UO_2^{2+}-Cd^{2+}$,	Eluent HCl	2,2 M	
Cd^{2+}	2	62	UO_2^{2+}	15	36
	3	280		16	152
	4	196		17	178
	5	11		18	131
				19	78
				20	42
				21	32
				22	12
UO_2^{2+}	*b.* System	$UO_2^{2+}-Pb^{2+}$,	Eluent	1M	
			NH_4CH_3COO		
	2	10	Pb^{2+}	9	60
	3	330		10	151
	4	198		11	230
	5	76		12	208
	6	40		13	118
				14	32
Bi^{3+}	*c.* System	$UO_2^{2+}-Bi^{3+}$,	Eluent HCl	2,2 M.	
	2	451	UO_2^{2+}	16	24
	3	254		17	140
	4	45		18	165
				19	138
				20	50
				21	31
				22	28
				23	16

Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß im Falle der Chromatographie auf der Mikrokolonne Elutionskurven der Elemente Cd, Pb, Bi und U gezogen werden können, indem ihre relative Konzentration in einem Tropfen durch die Methode der β-Rückstrahlung gemessen wird.

Wenn wir die Abhängigkeit, die es zwischen der Intensität der rückgestrahlten β-Strahlen und der Ordnungszahl der Elemente gibt, in Betracht ziehen,[10] kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß diese Methode für jedes Element angewendet werden kann, das sich zwischen Cd und U befindet, sowie auch aus der Tabelle hervorgeht, ist die Methode umso empfindlicher, desto größer die Ordnungszahl des untersuchten Elementes ist.

Die vorgeschlagene Methode bietet einen Vorteil gegenüber den gewöhnlichen, radiochemischen Trennungsmethoden auf Mikrokolonnen, dadurch, daß gleichartige Studien gemacht werden können, ohne radioaktive Isotopen zu verwenden. Der Nachteil besteht darin, daß man nur mit kleinen Mengen von $\sim$ 1 mg oder größern von Elementen mit mittlerer und großer Ordnungszahl arbeiten kann.

---

[10] R. H. MÜLLER, *Analyt. Chem.*, **29**, 969 (1957).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1197–1202 (1971)

AN INVESTIGATION OF SOME IRON COMPLEXES WITH PYRIDINE CARBOXYLIC ACIDS

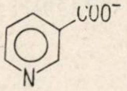
B. W. FITZSIMMONS*, ANA KLEINSTEIN**, N. J. SEELEY* and G. A. WEBB***

*Department of Chemistry, Birkbeck College, London. W.C.I, England
** Department of Chemical Physics, "Al. I. Cuza" University, Calea 23 August 11, Jassy, Romania
*** Department of Chemical Physics, University of Surrey, Guildford, Surrey, England

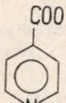
Received: *June 23, 1970*

Some complexes of iron with picolinic (pic), nicotinic (nic) and isonicotinic (isonic) acids have been studied. The Mössbauer data for the iron tetrahydrate complexes $FeA_2 \cdot 4H_2O$, (A=pic, nic or isonic acids) are characteristic of 6-coordinate Fe(II). Magnetic susceptibilities, vibrational spectra and thermogravimetric measurements support this argument. The partial dehydrated complexes have mainly Fe(III). The vibrational spectra, the magnetic and Mössbauer parameters reported for these last complexes indicate that these are probably polymeric species. The electronic reflection spectra show that the studied Fe complexes are all 6-coordinated.

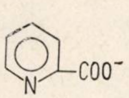
The pyridine carboxylic acids, picolinic, nicotinic and isonicotinic form many complexes with transition metal ions.



nic



isonic



pic

It is generally accepted that the complexes formed with pic are monomeric chelates.[1–6] The lower solubility of most of the complexes of nic and isonic suggest the formation of a polymeric structure.[5–9]

---

[1] E. G. Cox, W. Wardlaw and K. C. Webster, *J. Chem. Soc.* (**1936**), 775.
[2] B. Banerjee and P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, 503 (1956).
[3] B. Banerjee and P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 207 (1957).
[4] P. G. Manning, *Canad. J. Chem.*, **44**, 1471 (1966).
[5] G. W. A. Fowles, R. W. Mathews and R. A. Walton, *J. Chem. Soc.*, **A 1968**, 1108.
[6] A. Kleinstein and G. A. Webb, J. Inorg. Nuclear Chem., **33**, 405 (1971).
[7] R. A. Čiupahina, E. N. Korableva and V. N. Serebreannikova, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 786 (1966).
[8] L. Sacconi, *Gazz. chim. Ital.*, **83**, 84 (1953).
[9] A. Kleinstein and J. Gabe, *Anal. şt. univ. "Al. I. Cuza" Iaşi, Sect. I*, **14**, 139 (1968

In table 1, we report the Mössbauer data for some iron complexes of pic, nic and isonic.

Table 1

Mössbauer data

Compound	Temp (°K)	δ(mm/sec)	ΔE_Q(mm/sec)
$Fe(pic)_2.4H_2O$	300[a]	1.37	2.39
	80[b]	1.45	2.88
$Fe(pic)_2$	300	0.625	0.723
	80	0.608	1.02
$Fe(nic)_2.4H_2O$	300	1.40	2.93
	80	1.47	3.22
$Fe(nic)_22H_2O$	300	0.689	0.883
	80	0.772	0.938
$Fe(Isonic)_2.4H_2O$	300	1.42	3.03
	80	1.51	3.50
$Fe(Isonic)_2.H_2O$	300	0.704	0.881
	80	0.749	0.894

[a] Impurity doublet. δ = 1.31 mm/sec, ΔE_Q = 0.865 mm/sec.
[b] Impurity doublet. δ = 1.41 mm/sec. ΔE_Q = 1.24 mm/sec.

The tetrahydrate complexes show values for the isomer shifts (δ) which are characteristic of 6-coordinate Fe(II) in a high spin configuration. The room temperature values of the magnetic moments reported in table 2 lend support to this argument.

Table 2

Magnetic moments and electronic reflection spectra

Compound	Absorption maxima (K.K.)	μ (B.M.)[a]
$Fe(pic)_2.4H_2O$	~12 (B)	5.44
$Fe(pic)_2$	~10.2 (Sh)−12.1 (Sh)	4.09
$Fe(nic)_2.4H_2O$	~11 (V.B.)	5.20
$Fe(nic)_2.2H_2O$	~11 (V.B.)	3.18
$Fe(Isonic)_2.4H_2O$	11.4 (B)	5.44
$Fe (Isonic)_2.H_2O$	10.8 (B)	3.33

[a] Magnetic moments in Bohr Magnetons (B.M.) measured at room temperature;
B = Broad;
V. B. = Very Broad;
Sh = Shoulder

However a crystalline dimer of Fe(III) having the formula $[Fe(pic)_2OH]_2$ has recently been isolated and characterized.[10] The room temperature value of the magnetic moment of this dimer (5.2 B. M.) is not inconsistent with our recorded value for $Fe(pic)_2 \cdot 4H_2O$.

The Mössbauer data for $Fe(pic)_2.4H_2O$ (table 1 and Figs. 1 and 2) show that it contains a considerable amount of an impurity species whose isomer shifts (δ) at 80°K is 1.41 mm/sec and quadrupole splitting (ΔE_Q) is 1.24 mm/sec, the latter of which should be compared with the ΔE_Q value of 1.00 mm/sec at 80°K for $[Fe(pic)_2OH]_2$.

---

[10] H. J. Schugar, G. R. Rossman and H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4564 (1969).

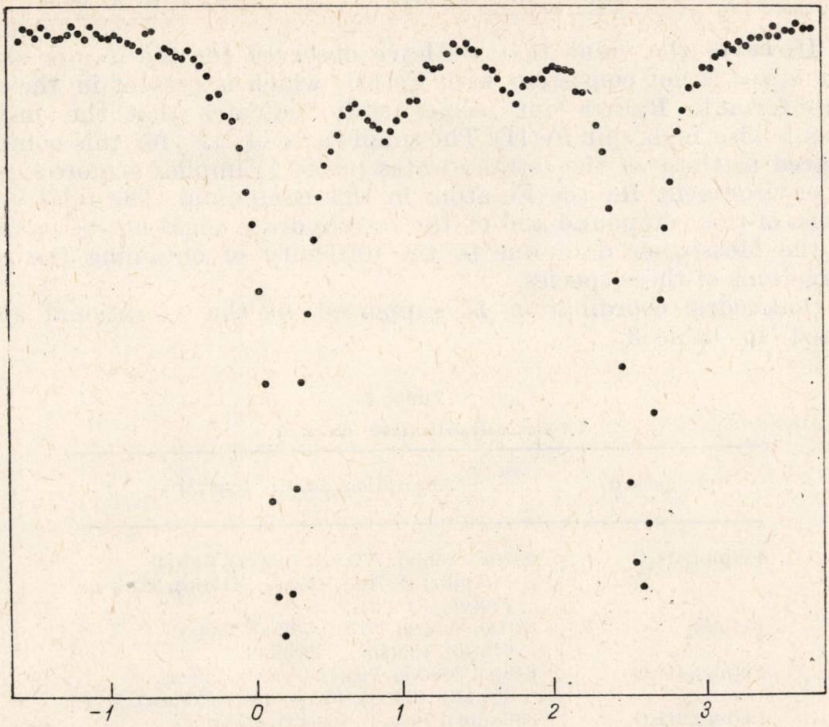


Fig. 1. – Mössbauer spectrum for $Fe(pic)_2 4H_2O$ at 300°K. Relative counting rate is plotted against velocity in mm/sec.

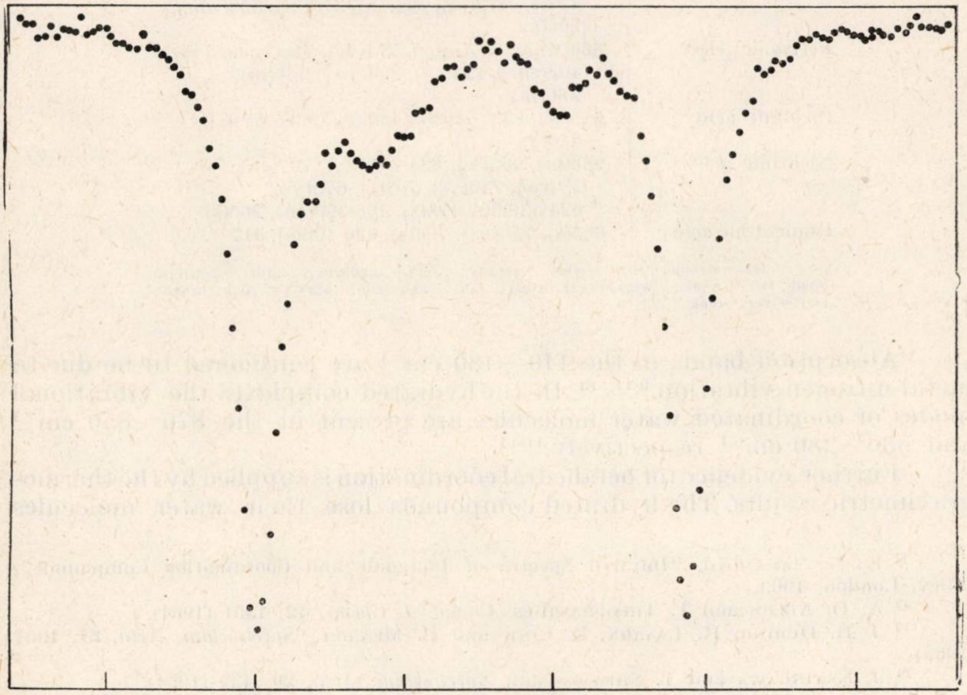


Fig. 2. – Mössbauer spectrum for $Fe(pic)_2 4H_2O$ at 80°K. Relative counting rate is plotted against velocity in mm/sec.

However the value that we have observed for the isomer shift of 1.41 mm/sec is not consistent with Fe(III) which is present in the above dimeric formula. Rather our isomer shift indicates that the impurity species is also high spin Fe(II). The small value of ΔE_Q for this compound compared to those of the tetrahydrates (table 1) implies a more symmetrical environment for the Fe atom in this compound. The relative proportions of this compound and of the tetrahydrate could not be estimated from the Mössbauer data due to the difficulty of obtaining the recoil-free fractions of these species.

Octahedral coordination is supported by the vibrational spectra reported in table 3.

Table 3

Vibrational spectra (1000 – 250 cm⁻¹)

Compound	Absorption bands (cm^{-1})
Fe(pic)$_2$4H$_2$O	987(w), 865(s), 772(vs), 708(vs), 647(s), 540(mbr), 507(m), 442(vs), 417(m), 334(m), 280(vs), 245(w)
Fe(pic)$_2$	860(s), 835(m), 767(s), 722(s), 700(s), 648(m), 452(sbr), 340(mbr).
Fe(nic)$_2$4H$_2$O	848(s), 768(vs), 705(s), 650(m), 533(w), 450(sh), 433(m), 407(s), 345(s), 295(w).
Fe(nic)$_2$2H$_2$O	838(mbr), 760(vs), 704(vs), 650(wbr), 476(sbr), 435(sh), 338(m).
Fe(Isonic)$_2$4H$_2$O	985(w), 918(wbr), 872(m), 834(s), 780(s), 715(vs), 694(vs), 673(w), 605–530(mbr), 452(s), 412(m), 396(sh), 370(m), 330(wbr), 266(s).
Fe(Isonic)$_2$H$_2$O	860(wbr), 837(mbr), 774(vs), 716(s), 687(vs), 468(sbr), 425(sh), 398(vw), 330(m), 280(m).
Picolinic acid	955(w), 833–813(s), 696(s), 683–644(s), 380(s).
Nicotinic acid	988(m), 963(w), 834–820(s), 797(s), 784(w), 749(vs), 702(s), 675(vs), 624 539 502 425(s), 408 390(sh), 266(s).
Isonicotinic acid	863(s), 770(vs), 704(s), 680 493(s), 417

(s) = strong; (vs) = very strong; (m) = medium; (mbr) = medium broad; (w) = weak; (wbr) = weak broad; (sh) = shoulder; (sbr) = strong broad; (vw) = very weak.

Absorption bands in the 440–480 cm^{-1} are considered to be due to metal-nitrogen vibration.[9,11–13] In the hydrated complexes the vibrational modes of coordinated water molecules are present in the 870–850 cm^{-1} and 350–280 cm^{-1} respectively.[11,14]

Further evidence for octahedral coordination is supplied by the thermogravimetric results. The hydrated compounds lose their water molecules

---

[11] K. N. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, London, 1963.

[12] A. D. Allen and T. Theophanides, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1551 (1964).

[13] J. R. During, R. Layton, D. Link and B. Mitchel, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1367 (1965).

[14] J. Natingawa and T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, **20**, 429 (1964).

between 100–215°. The activation energy values in the range of 22–28 kcal/mole, corresponding to thermal dehydratation, are indicative of coordination of the water present in the complex.

Impurity peaks were also observed in the Mössbauer spectrum of $Fe(pic)_2$. The poor analytical data for this compound (table 4) support this observation.

Table 4

Analytical data

Compounds		C	H	N	Fe
$Fe(pic)_2.4H_2O$	Reqd.	38.7	4.5	7.53	15.01
	Found	38.6	4.2	7.6	14.93
$Fe(pic)_2$	Reqd.	48.0	2.67	9.35	20.53
	Found	38.49	2.80	8.13	18.02
$Fe(nic)_2.4H_2O$	Reqd.	38.7	4.5	7.53	15.01
	Found	38.8	4.3	7.5	15.00
$Fe(nic)_2.2H_2O$	Reqd.	42.9	3.57	8.33	17.28
	Found	42.7	3.4	8.3	17.60
$Fe(Isonic)_2.4H_2O$	Reqd.	38.7	4.5	7.33	15.01
	Found	38.5	4.2	7.6	15.20
$Fe(Isonic)_2.H_2O$	Reqd.	45.3	3.15	8.8	17.56
	Found	44.3	2.72	8.79	17.80

In the vibrational spectrum of our sample we did not observe the weak band at 950 cm^{-1} noted for $[Fe(pic)_2OH]_2$ but we did find a band at 835 cm^{-1} which could be attributed to a mono-oxo-bridged dimer.[11] The Mössbauer and magnetic data are not inconsistent with the presence of the mono-oxo-bridged structure unit [15,16] Fe_2O^{4+}.

The magnetic and Mössbauer parameters reported for the 2 complexes $Fe(isonic)_2.H_2O$ and $Fe(nic)_2 2H_2O$ in tables 1 and 2, indicate that these are probably polymeric species containing the mono-oxo-bridged Fe(III) structure. The presence of a weak band in the region of 838 cm^{-1} in their vibrational spectra lends weight to this argument.

The electronic reflection spectra (table II) show single broad bands attributable to $d \rightarrow d$ transitions. If these are analysed on the basis of an octahedral microsymmetry the resulting values of 10 Dq are consistent with those derived from other complexes formed by pic, nic and isonic with first row transition metal ions.[6] This indicates that the Fe complexes studied are probably 6-coordinate in which the coordination octahedra could be completed by oxygen atoms of neighbouring carboxyl groups forming a chain of staggered octahedra. A similar structure has been proposed for some complexes of 2-pyridine-aldoxime.[17]

[15] H. J. Schugar, C. Walling, R. B. Jones and H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3712 (1967).

[16] W. M. Reiff, W. A. Baker and N. E. Erickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4794 (1968).

[17] R. A. Krause and D. H. Busch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4830 (1960).

EXPERIMENTAL

The acids were commercially available (BDH, E. Merk or Loba Chemie Ltd). The bivalent hydrated iron complex with the anion of picolinic acid was prepared according to the procedure of Ley. [18] The corresponding nicotinic and isonicotinic complexes were prepared by treating and stirring magnetically a solution of iron(II) sulfate with stoichiometric quantities of sodium nicotinate or isonicotinate dissolved in a large volume of water at 60°.

The insoluble complexes were then filtered off, washed successively with water (60°) alcohol and ether and dried over calcium chloride. Analytical data for the reported complexes are given in table 4.

These salts were heated at approximately 200° for 2 hr to yield the dehydrated complexes.

Physical measurements : IR spectra were recorded with a Perkin Elmer 337 spectrometer ($4000-400$ cm^{-1}) and a Perkin Elmer 457 ($600-250$ cm^{-1}). Magnetic susceptibilities were measured by the Gouy method. The reflection spectra were recorded on a Unicam S. P. 700 spectrophotometer. Mössbauer spectra were measured on a constant velocity and acceleration spectrometer and a source of ^{57}Co (Nuclear Science and Engineering Corp., Pittsburg) was employed. Thermogravimetric and thermodifferential analysis were carried out on a Paulik and Erdey Derivatograph Type O. D. 101. All thermograms revealed stepwise decomposition. The kinetics of dehydratation was studied on the basis of thermograms by the method of Freeman and Carroll.[19]

---

[18] H. Ley, Chr. Schwarte and O. Münnich, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **57**, 349 (1924).

[19] F. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 1968).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1203–1210 (1971)

A SPECTROSCOPIC STUDY OF OXOVANADIUM (V) COMPLEXES WITH BIDENTATE AND TRIDENTATE SCHIFF BASES

N. S. BIRADAR * and V. H. KULKARNI

Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar-3, India

Received February 3, 1971

Five Schiff base complexes have been prepared by reacting $VOCl_3$ with the aromatic Schiff bases in carbon tetrachloride medium. These are dark coloured and hygroscopic in nature. The elemental analysis indicates that the bidentate Schiff bases form 1:2 complexes whereas tridentate Schiff base forms 1:1 complex with $VOCl_3$. The infrared spectra and conductance measurements have been used to characterise the complexes.

INTRODUCTION

In these recent years much attention has been focussed on the chemistry of oxovanadium in its tetravalent state.[1] Though a number of oxovanadium (IV) complexes with the Schiff bases containing a variety of donor sites have been reported,[2–20] not much information is available on oxovanadium (V) Schiff base complexes. However, Poddar and coworkers[21,22] have prepared a few oxovanadium (V) complexes with the Schiff bases derived from 3-aldehydosalicylic acid and guanidine respectively. This limited information on oxovanadium (V) Schiff base complexes has prompted us to undertake a systematic search in this field.

---

* To whom all the correspondence should be addressed.

[1] J. Selbin, *Chem. Rev.*, **65**, 153 (1965).

[2] P. Pfeiffer, T. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl and H. Thielert, *J. prakt. Chem.*, **149**, 217 (1937).

[3] P. Pfeiffer, H. Thielert and H. Glaser, *J. prakt. Chem.*, **152**, 145 (1939).

[4] H. J. Bielig, and E. Bayer, *Liebigs Ann. Chem.*, **580**, 153 (1953); **584**, 96 (1953).

[5] E. Bayer, H. J. Bielig and K. H. Hausser, *Liebigs Ann. Chem.*, **584**, 116 (1953).

[6] P. J. McCarthy, R. J. Hovey, K. Ueno and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5820 (1955).

[7] A. K. Mukharjee and P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 508 (1955).

[8] K. Ueno and A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1270 (1956).

[9] R. T. Hovey and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 269 (1960).

[10] V. V. Zelentsov, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **139**, 1110 (1961).

[11] V. V. Zelentsov, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 1299 (1962); in: *Chem. Abstr.*, **57**, 9436d(1962).

[12] K. Ramaiah and D. F. Martin, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **27**, 1663 (1963).

[13] S. N. Poddar, K. Dey and S. C. N. Sarkar, *J. Indian Chem. Soc.*, **40**, 489 (1963).

[14] V. V. Zelentsov and P. A. Pshenichkin, *Zh. Strukt, Khim.*, **5**, 714 (1964); in: *Chem. Abstr.*, **62**, 3515a (1965).

[15] L. Sacconi and U. Campigli, *Inorg. Chem.*, **5**, 606 (1966).

[16] A. P. Ginsberg, E. Koubeck, and H. J. Williams, *Inorg. Chem.*, **5**, 1656 (1966).

[17] V. A. Kogan, L. E. Lempert, O. A. Osipov, G. N. Nernirov and A. N. Nyrkov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **12**, 739 (1967).

[18] V. A. Kogan, L. E. Lempert, O. A. Osipov, G. V. Nemirov and A. N. Nyrker, *Zhur. fiz. Khim.*, **43**, 45 (1969). In: *Chem. Abstr.*, **70**, 11257d (1969).

[19] L. J. Theriot, G. O. Carlisle and H. I. Hu, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **31**, 3841 (1969).

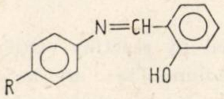
[20] M. A. Hatchman, W. B. Moores, and R. L. Belford, *Inorg. Chem.*, **8**, 1817 (1969).

We have divided this study into the following two phases :

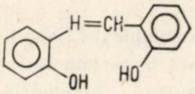
1. A study of oxovanadium (V) complexes of bi- and tri-dentate Schiff bases.
2. A study of oxovanadium (V) complexes of multidentate Schiff bases.

In this paper we wish to report the first phase of our systematic investigation.

The following are the ligands used for preparing the complexes :



I R = H
II R = CH_3
III R = Cl
IV R = OCH_3



V

EXPERIMENTAL

The chemicals used in the reactions were of reagent grade. Salicylaldehyde and aniline were distilled before use.

The Schiff bases were prepared by the method known in the literature. [23] Vanadium-oxytrichloride was prepared by the standard method[24] and extracted with carbon tetrachloride after storing over metallic sodium.

Preparation of complexes

The carbon tetrachloride solution of vanadium-oxy-trichloride was treated with a slight excess of Schiff base dissolved in the same solvent with vigorous shaking and left with occasional shaking till the evolution of HCl gas ceased. The precipitated complex was filtered, washed with carbon tetrachloride then with ether and finally dried at 45—50°.

Analysis

Vanadium in these complexes was estimated volumetrically[25] and chloride was determined gravimetrically as AgCl. Nitrogen was estimated by Kjeldahl method. Results of elemental analysis are shown in table 1.

---

[21] S. N. Poddar and K. Dey, *Z. anorg. Chem.*, **327**, 104 (1964).

[22] S. N. Poddar and Acdhya, *Indian J. Chem.*, **5**, 530 (1963).

[23] I. A. Savich, A. K. Pikaev, I. A. Lebedev and V. I. Spitsyn, *Vestnik, Mosk. Univ. Ser II, Mat. Mekh. Astron. Fiz. Khim.*, **1**, 225 (1956) ; in *Chem. Abstr.*, **53**, 1334f (1959).

[24] G. Brauer, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Vol. II, Academic Press, New York, 1965, 1264 p.

[25] A. I. Vogel, "Quantitative Inorganic Analyses", Longman's Green, London, 1961.

Table 1

Elemental analysis

Comp. No.	Ligand	Formula	% Vanadium		% Nitrogen		% Chloride	
			Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.
VI	I	$(C_{13}H_{10}NO)_2VOCl$	9.93	10.33	5.7	6.3	7.01	7.18
VII	II	$(C_{14}H_{12}NO)_2VOCl$	9.90	9.75	4.69	5.35	6.90	6.79
VIII	III	$(C_{13}H_9ClNO)_2VOCl$	9.09	9.04	4.56	4.97	6.35	6.32
IX	IV	$(C_{14}H_{12}NO_2)_2VOCl$	9.16	9.19	5.02	5.05	6.40	6.40
X	V	$(C_{13}H_9NO_2)VOCl$	16.00	16.23	4.40	4.46	11.03	11.33

PHYSICAL MEASUREMENTS

The conductances of the complexes in DMF were determined with an ELICO conductivity bridge C.M. 82 having cell of a cell constant 0.829 cm^{-1}, manufactured by Electronic Industrial Instruments Co., Hyderabad. UV spectra of the ligands and their complexes were measured with a Hilger UV SPECK H-700. The infrared spectra of the ligands and complexes in nujol mull were recorded on a Perkin Elmer infracord.

RESULTS

The Schiff bases I—IV form complexes of the type L_2VOCl where L^- is the ligand. And the ligand V forms the complex of the type LVOCl where L^{2-} is the ligand. All the complexes are dark coloured, soluble in DMF and DMSO only. They are decomposed by the concentrated HNO_3 and hydrolysed by the aqueous alkalies.

The absorption spectra of the ligands and the complexes are shown in figures 1 and 2 respectively. In these diagrams log ε values have been plotted against wavelength in mμ. Table 2 contains wavelengths of absorption maxima of the ligands and complexes. Table 3 contains important infrared frequencies and their assignments. The molar conductance in DMF at various concentrations are shown in table 4.

DISCUSSION

ELECTRONIC SPECTRA

The absorption spectra of these Schiff bases have two intense bands in the region 310—380 mμ and an additional band in the region 280—300 mμ. All the ligands contain a short wavelength characteristic band maximum in the region 240—260 mμ (Fig. 1).

The absorption spectra of the ligands I, II, III and IV show some resemblance in the UV region. This similarity seems to be reasonable in view of the fact that these contain the same system of conjugated bonds which are responsible for the UV bands.

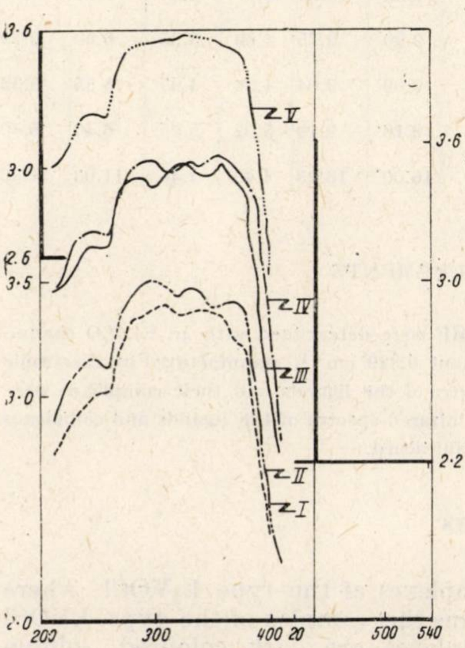


Fig. 1. — UV absorption spectra of the bidentate and tridentate Schiff bases

I. $C_6H5-N=CH-C_6H_4OH$; II. $p-CH_3-C_6H_4-N=$ $=CH-C_6H_4OH$; III. $p-Cl-C_6H_4-N=CH-C_6H_4OH$; IV. $p-OCH_3-C_6H4-N=CH-C_6H_4OH$; V. $o-OH-C_6H_4-N=CH-C_6H_4OH$;

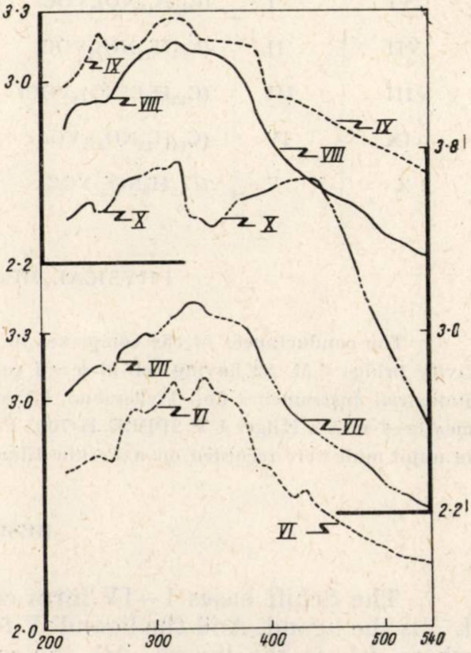


Fig. 2. — UV absorption spectra of oxovanadium (V) Schiff base complexes.

VI. $(C_{13}H_{10}NO)_2$ VOCl; VII. $(C_{14}H_{12}NO)_2VOCl$; VIII. $(C_{13}H_9ClNO)_2VOCl$; IX. $(C_{14}H_{12}NO_2)_2VOCl$; X. $(C_{13}H_9NO_2)VOCl$.

The intense bands in the region 310—380 mμ are replaced by a complicated system of broad bands of varying intensity when they are coordinated with oxo-vanadium (V) ion (Fig. 2). The lack of resemblance between the spectra of the ligands and their complexes may be taken as an evidence for the complex formation.

The band in the region 240—260 mμ is always observed in the ligands as well as in their complexes, although the spectra of the complexes are much different from those of the ligands. This band is therefore, attributed to the $\pi-\pi^*$ benzenoid band. Similar observations have been made in the case of aromatic Schiff bases by Chatterjee and Douglas.[26]

---

[26] K. K. Chatterjee and B. E. Douglas, *Spectro Chim. Acta*, **21**, 1625 (1965).

Table 2

Absorption maxima (in mμ) of the Schiff bases and their oxovanadium (V) complexes

Ligands			Complexes		
	λ_M (mμ)	log ε		λ_M (mμ)	log ε
	245	3.043		240–250	2.753–2.762
	280–290sh	3.332–3.346		280	2.969
I	310	3.400	VI	315	3.088
	340br	3.375		340	3.113
	370–380sh	3.240–3.192		360–370 sh	3.019–2.984
				390–400 sh	2.727–2.708
				430	2.614
	240–250	3.155		250	2.863
	300	3.514		290	3.006
II	330	3.479	VII	330	3.140
	370	3.415		350–370 brsh	3.071–3.043
	245	3.181		230–240 sh	2.989–2.906
	290	3.461		250	2.925
III	330	3.524	VIII	300	3.152
	360	3.517		320	3.179
				340–360	3.130–3.105
	250	3.219		250	3.207
	300	3.535		270	3.172
IV	330	3.526	IV	320	3.180–3.16
	360	3.545		350–380 sh	3.283
				410 w.	2.934
				240	3.577
	250	3.269		270sh	3.663
V	310	3.60(3.507)	X	300 sh	3.750
	340	3.524		320	3.722
	280–290 sh	3.464–3.473		370–390 sh	3.576–3.608
				430	3.677

Table 3

Infrared frequencies (in cm^{-1}) of the Schiff base ligands and their oxovanadium (V) complexes and their assignments

I	VI	II	VII	III	VIII	IV	IX	V	X	Assignment
2994	2985	2985	3021	2959	3021	2985	2985	2950	2985	Aromatic CH and = CH stretching
2632	—	2632	—	2703	—	2632	—	2564	—	Intramolecular H-bonded –OH
1613	1630	1616	1630	1603	1642	1616	1642	1618	1650	C=N stretching vibration Aromatic C = C stretching
1587	1600	1592	1613	1582	1630	1600	1613	1587	1608	
1567	1541	1562	1451	1563	1538	1564	1515	1520	1538	
1481	1475	1493	1515	1475	1481	1488	—	1475	—	
1272	1297	1279	1299	1266	1295	1272	1300	1266	1297	Phenolic C–O stretching
—	1010	—	990	—	1010	—	980	—	990	V = O stretching

I to V are the Schiff bases;
VI to X are their respective complexes.

Table 4

Molar conductance of the oxovanadium (V) complexes in DMF

Complex No.	Concentration	Molar conductance (ohm^{-1} cm^2 mole)
	4.111×10^{-4}	60.81
VI	1.248×10^{-3}	35.24
	0.833×10^{-2}	13.52
V	6.700×10^{-4}	59.14
VII	1.233×10^{-3}	46.26
	0.8134×10^{-2}	26.29
	3.391×10^{-4}	59.81
VIII	1.081×10^{-3}	39.81
	0.8014×10^{-2}	13.76
	4.508×10^{-4}	61.76
IX	1.002×10^{-3}	31.76
	0.8130×10^{-2}	20.85
	6.382×10^{-4}	72.76
X	1.812×10^{-3}	21.96
	—	—

Note ; Insolubility of the complex X did not permit the conductance measurement at higher concentration.

INFRARED SPECTRA

The band observed in the region 3021—2950 cm^{-1} in the ligands as well as in their complexes is attributed to the CH stretching vibration in view of the previous assignments.[27] The broad weak band with fine structure in the region 2800—2600 cm^{-1} in the ligands is ascribed to the intramolecular hydrogen bonded OH. This agrees well with the assignments made by the others.[28,29] The absence of this band in oxovanadium (V) complexes indicates the bond formation between vanadium and oxygen of the ligand.

In the double bond region, the C=N group of the ligand displays a divergent behaviour in these Schiff bases. The complexing nitrogen atom leads to a shift of the C=N band to the higher frequency (Table 3). This behaviour suggests that the bond order of carbon to nitrogen link is increased. Bailar and Busch [30] notice the similar behaviour in the case of iron (II) azomethine complexes and Kogan *et al.*, [31] in the case of tin (IV) Schiff base complexes.

Three high intensity bands in the ligands around 1600, 1580 and 1500 cm^{-1} and the corresponding bands in the complexes are assigned to $C = C$ stretching vibrations of conjugated aromatic ring system. We find that in the group of these aromatic $C{=}C$ vibrations the medium band which appears around 1567 cm^{-1} in the ligands goes down to 1541–1538 cm^{-1} in the complexes. This lowering may be connected with a certain amount of cross resonance in the chelate ring through the metal. Similar observations are made by Teyssie and Charette [32] in the case of aliphatic Schiff base complexes. In the case of complex X, the middle band of the $C{=}C$ group vibrations is slightly raised to the higher frequency. This leads us to the conclusion that the conjugated $C{=}C$ has not lost its double bond character by the cross resonance.

---

[27] L. J. Bellamy "Infrared Spectra of Complex Molecules" John Wiley and Sons., New York, 1958.

[28] H. H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2900 (1961).

[29] A. W. Baker and A. T. Shalgin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1523 (1959).

[30] D. H. Busch and J. C. Bailar Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1137 (1956).

[31] V. A. Kogan, O. A. Osipov, V. I. Minkin, and V. P. Sokolov, *Zhur. neorg. Chim.*, **10**, 83 (1965); In : *Chem. Abstr.*, **62**, 7362a (1965).

Marvel *et al.*,[33] and Kovacic[34] have assigned the phenolic $C-O$ vibration to the region between 1390 and 1310 cm^{-1}. The phenolic $C-O$ vibration in the salicylideneanilines is usually found in the vicinity of 1280 cm^{-1}. The phenolic $C-O$ stretch in the complexes under present investigation does not show a measurable shift towards higher frequency (Table 3). Kogan and coworkers [35] have made the similar observations in the case of titanium (IV) Schiff base complexes.

The $V = 0$ band around 990 cm^{-1} is observed in all these complexes indicating the high π-bond order of vanadium-oxygen bond of VO^{3+} and the presence of monomeric oxovanadium species.[36,37]

The molar conductance values determined in DMF at the concentrations 10^{-2}, 10^{-3} and 10^{-4} M are listed in Table 4. At the concentration 10^{-4} M, the solutions show molar conductance around 60 $ohm^{-1}.\ cm^{2}.\ mole^{-1}$ indicating that the complexes VI–IX behave as 1 : 1 electrolytes. This conductance decreases to a value around 31–41 $ohm^{-1}.cm^{2}.\ mole^{-1}$ when measured at the concentration 10^{-3}M. A further decrease is observed at the concentration 10^{-2} M (Table 4). It is known from the literature that DMF is a donor solvent and can replace NO_3^-, Br^- and I^- easily, while chloride with difficulty from the coordination sphere.[38,39] It is evident from the results that at 10^{-4} M DMF has completely replaced Cl^{-1} from the coordination sphere suggesting 1 : 1 behaviour of the complexes. We attribute the conductance observed at the concentration 10^{-2} M to the partial solvolysis of the complex.

$$VOCl.L_2 \xrightarrow[10^{-2}\ M]{DMF} [VOCl_{1-x}\,L_2]^{x+} + Cl^{x-}$$

$$VOCl.L_2 \xrightarrow[10^{-4}\ M]{DMF} [VO.DMF.L_2]^{+} + Cl^{-}$$

---

[32] P. Teyssie and J. J. Charette, *Spectrochim. Acta.*, **19**, 1407 (1963).

[33] C. S. Marvel, S. A. Aspey and E. A. Dudley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4905 (1956).

[34] J. E. Kovacic, *Spectrochim. Acta.*, **231**, 183 (1967).

[35] V. P. Sokolov, V. A. Kogan, O. A. Osipov, and L. G. Kolomin, *Zhur. neorg. Khim.*, **14**, 2401 (1969); In : *Chem. Abstr.*, **71**, 119143e (1969).

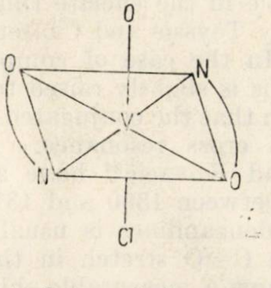
[36] J. Selbin, J. Chem. Educ., **41**, 86 (1964).

[37] C. G. Barraclough, J. Lewis, and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3552.

[38] J. V. Quagliano, J. Fujita, G. Frenz, P. J. Phillips, J. A. Walmsloy and S. Y. Tyree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3770 (1956).

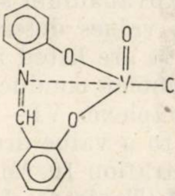
[39] V. V. Savant and C. C. Patel, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **31**, 231 (1969).

From the spectral and conductance data we propose the following structure of coordination number six to the complexes VI–IX. Similar complexes of coordination number six are also known in the literature.[40]



Complex X is non-electrolyte and there is no marked doublet in the VO/stretching region for this complex indicating the non-existence of a dimer.[16]

We, therefore, represent the complex X in the following way.



Acknowledgement. The authors wish to thank Prof. D. K. Banerjee, I.I. Sc. Bangalore for the IR spectra and one of the authors (V.H.K.) is grateful to the authorities of the Karnatak University, Dharwar, for the financial assistance.

[40] M. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5995 (1954), R. T. Clounch, T. W. Martin and M. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1073 (1961).

1972.VI.2. 625038

N.6.12.

Tf.2768/72 u-At 5197

Moisin A.G.

Wolfram oxidációja levegőn.

Revue Roumaine de Chimie, 16.k.

S.sz.1971.p.

p.1179-1183

Pa/Ta Egy.1226

1972 JUN 01

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1211–1216 (1971)

KINETIC STUDY OF THE REACTION $KBrO_3$–ERIOCHROM BLUE P–V^{5+} AND KINETIC DETERMINATION OF ULTRAMICROQUANTITIES OF VANADIUM

D. COSTACHE and S. SASU

Chair of Analytical Chemistry
Faculty of Chemistry, University of Bucharest
Bucharest, Romania

Received February 27, 1971

The reaction $KBrO_3$ – Eriochrom blue P–V^{5+} is studied and the rate constants for various vanadium concentrations are found; by considering the influence of the temperature on the reaction rates, the activation energy and the pre-exponential factor are determined. Making use of the catalytical action of the vanadium ion in the investigated reaction, its analytical determination was studied at the wavelength with maximum extinction, by tracing the pH influence and that of the amounts of reagents. The calibration graph is drawn and the data obtained for a series of determinations are statistically processed.

Kinetic methods enjoy a particular position in the category of the methods of trace analysis. They are mainly characterized by the use of a linearity relationship between the concentration of the element to be analysed and the principal parameter of the reaction i.e. the reaction rate.

Numerous kinetic methods for the determination of vanadium are already known. All of them make use of its catalytical action in the oxidation reactions of the various organic or inorganic reagents generally with the salts of the alkaline metals of the oxygenated acids of halogens also called "Landolt type reactions". [1–8]

Hiroshi Nishida uses as oxidizing agent hydrogen peroxide in its reaction with aniline, [9] diphenylamine [10] and diphenylcarbazide.[11] Another oxidizing agent is the periodate.[12]

---

[1] A. I. Lazarev and V. I. Lazareva, *Zhur. analit. Khim.*, **24**, 395 (1970).
[2] K. B. Iatsimirski and V. E. Kalinina, *Zhur. analit. Khim.*, **24**, 390 (1969).
[3] J. Bognar and O. Jelinek, *Mikrochim. Acta*, 318 (1969).
[4] J. Bognar and O. Jelinek, *Mikrochim. Acta*, 366 (1969).
[5] Al. Suteu and H. Nașcu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1759 (1970).
[6] D. Costache, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 849 (1971).
[7] D. Costache, *Chim. Analitică* **1**, *4*, (1971).
[8] Gr. Popa and D. Costache, *Anal. Univ. București*, **19**, 151 (1970).
[9] H. Nishida, *Bunseki Kagaku*, **14**, 1009 (1965); *Chem. Abstr.*, **64** 5752a (1966).
[10] H. Nishida, *Bunseki Kagaku*, **13**, 1259 (1964); *Chem. Abstr.*, **64**, 8386c(1964).
[11] H. Nishida, *Bunseki Kagaku*, **14**, 301 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, 2383g (1965).
[12] L. Markus, *Dissertation*, Budapest (1943).

In many reactions "activators" such as naphthol or oxine (Szebelledy and Ajatai[13,14]) or phenol (Bontshev[15-17]) are used.

Among the inorganic substances used as reducing agents for the kinetic determination of vanadium, thiosulphate (Iatsimirski and Narischina[18]) and divalent tin (Bognar and Jellinek[19]) have been resorted to ; as oxidizing agents hydrogen peroxide and potassium chlorate have been employed.

The present paper deals with the reaction between potassium bromate and eriochrom blue P catalysed by the vanadium ions. The oxidation of eriochrom by bromate occurs in acetic acid medium and leads to colourless reaction products.

EXPERIMENTAL

Reagents : The reagents solution has been obtained by dissolving eriochrom blue P in water (0.096 %). The concentration of the potassium bromate was of 2.32×10^{-2} g/cc.

The reaction medium has been provided by the use of a solution of acetic acid obtained from glacial acetic acid and water (1 : 2).

The vanadium solution has been obtained by dissolving ammonium vanadate in water; a working solution with the concentration 1.90×10^{-9} g V/cc has been used by repeated dissolutions.

Twice distilled water has been used for every solution as well as for bringing to the mark in graduated flasks.

Apparatus : The reaction's study has been carried out spectrophotometrically, by following the variation in time of the optical density of the reaction mixture with the horizontal Pulfrich Zeiss, Jena, spectrophotomer, at the wavelength $\lambda = 533$ nm.

A thermostating device has been adapted to the spectrophotometer in order to study the influence of temperature on the reaction rate.

Procedure : The substances mentioned below have been added, in 25 cc flasks, in the following order : eriochrom, acetic acid, potassium bromate and variable vanadium amounts.

Twice distilled water is added up and the thoroughly stirred content of the flask passes into the spectrophotometer's vat ; readings follow every two minutes with water as control. The size of the vats : 2 cm.

The reaction between eriochrom blue and potassium bromate is an irreversible oxidation reaction. Its study showed that the reaction rate reaches a maximum at the pH 2.1—3.0 as indicated by the graph.

It has been also established that the optimum concentration of potassium bromate should be of 1.85×10^{-3} g/cc.

The concentrations of the solutions in vats is as follows :

Eriochrom blue P	1.92×10^{-4} g/cc
$KBrO_3$	1.85×10^{-3} g/cc
Vanadium	$3.80 \times 10^{-11} - 22.80 \times 10^{-11}$ g/cc

---

[13] L. Szebelledy and M. Ajtai, *Mikrochim. Acta*, **25**, 258 (1938).

[14] L. Szebelledy and M. Ajtai, *Mikrochim. Acta*, **26**, 72 (1939). **26**, 87 (1939).

[15] P. R. Bontschev, *Mikrochim. Acta*, **577** (1962).

[16] P. R. Bontschev, *Mikrochim. Acta*, **584** (1962).

[17] P. R. Bontschev, *Mikrochim. Acta*, **592** (1962).

[18] K. B. Iatsimirski and E. F. Narischina, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 1548 (1959).

[19] J. Bognar and O. Jellinek, *Mikrochim. Acta*, **193** (1967).

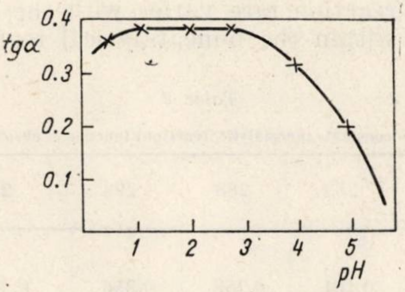


Fig. 1. — Influence of pH on reaction rate.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The reaction investigated by us

$$\text{Eriochrom blue P} + KBrO_3 \rightarrow \text{Products} \tag{1}$$

is a second order reaction in which two various substances are participating and whose concentrations occur in the rate expression.

The rate law will be

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \tag{2}$$

We denoted by a the initial concentration of the potassium bromate and by b the initial concentration of eriochrom blue. The final expression after integration is

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \tag{3}$$

The reaction has been studied spectrophotometrically by following the decrease, in time, in the concentration of the coloured substance i.e. $b-x$.

In the following table we are listing the rate constants for the noncatalytical and the catalytical reactions at various vanadium concentrations.

Table 1

Values of the rate constant k, for different concentrations of catalyst

V.conc. g/cc $\times 10^{-11}$	—	3.80	7.60	15.20	22.80
k_2 (mol^{-1}.l.min^{-1})	0.356	1.664	2.525	3.775	4.715

As known, the reaction rate varies with the temperature. Table 2 shows this influence within the noncatalytical reaction.

Table 2

Variation of rate constants (uncatalytic reaction) function of absolute temperature

T°	283	288	293	298	303
k_2 $(mol^{-1}.l.min^{-})$	0.161	0.256	0.356	0.478	0.818
$1/T \times 10^{-3}$	3.53	3.47	3.41	3.38	3.30
log k	−1.2068	−1.4082	−1.5514	−1.6791	−1.9127

Hence the conclusion that the kinetical determinations should be carried out at constant temperature (our can developed at 20°).

Using Arrhenius relations represented graphically in figure 2, we have calculated the activation energy and the pre-exponential factor.

We have found the following values (noncatalytical reaction): $E = 13.65$ kcal/mole ; $A = 3.07 \times 10^8$ mole^{-1}.l. sec^{-1}.

We have then tried to apply this study to the determination of vanadium traces.

We have chosen the "tangents method". The linearity of the variation of the concentration's reciprocal, function if time, is seen in figure 3 (since the reaction has been investigated spectrophotometrically we have replaced the concentration by its proportional magnitude — the optical density).

By measuring the tangents of the angles of these straight lines with a parallel to the abscissa and representing their values as a function of the vanadium concentration we get the calibration graph (fig. 4).

We have studied the interferences of foreign ions. We thus reached to the conclusion that the determination of vanadium by the oxidation reaction of eriochrom blue P with potassium bromate in acid medium is disturbed by the titanium ions whenever the ratios $T_i^{4+} : v^{5+}$ is larger than 1000 : 1.

In order to check up the reproducibility of the method we have carried out 20 determinations for each catalyst concentration (the table only lists 5).

We have then calculated the selection dispersions around the points and around the calibration line as well as the dispersion interval.

By applying Fisher's criterion for the comparison of the selection dispersions (table value 2.17 for the 95% probability and $k_1 = k_2 = 19$), it has been found that their ratios corresponding to two consecutive catalyst concentrations are below their table values; therefore they are not significantly distinct but only casually, i.e. they estimate the same s^2 general dispersion along the whole concentration range.

In other words the procedure has the same accuracy within the whole investigated concentration range.

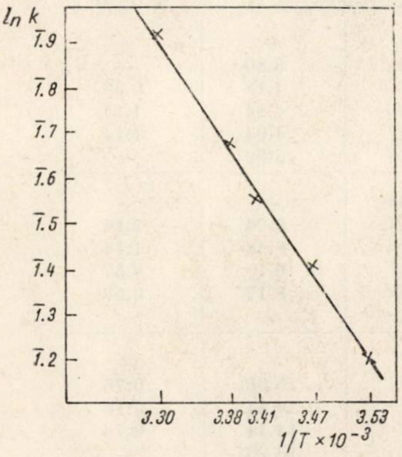


Fig. 2. — Variation of ln k versus $1/T$.

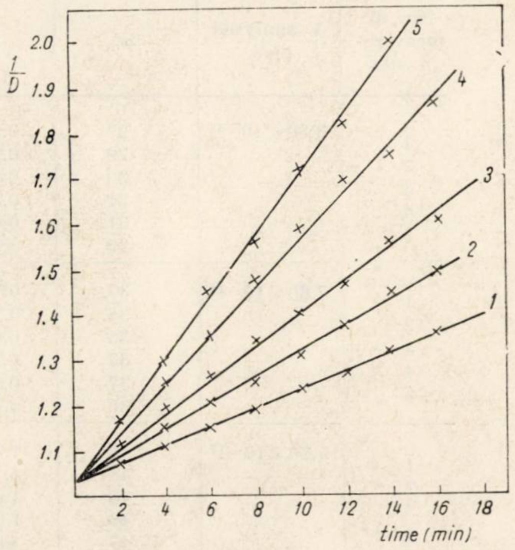


Fig. 3. — Variation of $1/D$ in time

(*1*) — g V/cc; (*2*) — 3.80×10^{-11} g V/cc; (*3*) — 7.60×10^{-11} g V/cc; (*4*) — 15.20×10^{-11} g V/cc; (*5*) — 22.80×10^{-11} g V/cc.

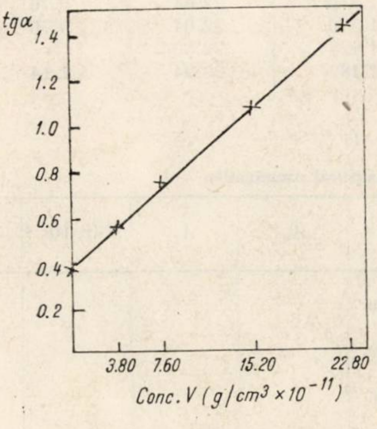


Fig. 4. — Values of the tg α for different concentrations.

For the first vanadium concentration 3.80×10^{-11} g V/cc, the ratio of its selection dispersion as against the dispersion corresponding to the next concentration exceeds but by litte the tables value of 2.17 (the value is 2.20).

Therefore, in this case we no longer estimate the same dispersion, and the method has no longer the same accuracy (since dispersion grows, the scattering is greater and the accuracy decreases).

Table 3

Reproducibility of measurements

No. of measurements	V analysed g/cc	α°	tgα	V found in analysis g/cc × 10^{-11}	Difference g/cc × 10^{-11}
	3.80×10^{-11}	29	0.554	—	—
1		29	0.554	3.80	—
2		30	0.577	4.18	0.38
3		31	0.600	4.94	1.14
4		31	0.600	4.94	1.14
5		29	0.554	3.80	—
	7.60×10^{-11}	37	0.753	—	—
1		38	0.781	8.74	1.14
2		35	0.674	6.46	1.14
3		37	0.753	8.17	0.57
4		37	0.753	8.17	0.57
5		36	0.726	—	—
	15.20×10^{-11}	47	1.072	—	—
1		48	1.110	15.96	0.76
2		46	1.035	14.44	0.76
3		46	1.035	14.44	0.76
4		47	1.072	15.20	—
5		49	1.150	16.77	1.52
	22.80×10^{-11}	55	1.428	—	—
1		55	1.428	22.80	—
2		54	1.376	22.04	0.76
3		54	1.376	22.04	0.76
4		55	1.428	22.80	—
5		56	1.482	23.94	1.14

Table 4

Principal parameters of statistical examination

V. conc g/cc 10^{-11}	$tg_{\alpha_{exp}}$	$tg_{\alpha_{calc}}$	s^2pct. 10^{-4}	A_0	A_1	s^2dr. 10^{-4}	2ts
3.80	0.577	0.570	5.29				
7.60	0.737	0.739	11.68				
15.20	1.080	1.077	24.76				
22.80	1.414	1.415	19.76				
				0.401	0.0445	0.150	0.0335

This appears natural when we consider that we are at the limit of the applicability domain, at the smallest concentration where usually one comes across the greatest errors.

In conclusion, the reaction between eriochrom blue P and potassium bromate allows the determination of vanadium within the concentration range $3.80 \times 10^{-11} - 22.80 \times 10^{-11}$ gV/cc with good reproducibility.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 8, 1217–1222 (1971)

LA RÉACTIVITÉ DES COMBINAISONS D'ARYLALUMINIUM ET D'ARYLZINC ENVERS DES BASES LEWIS QUI CONTIENNENT DES ÉLÉMENTS DU Ve GROUPEMENT

COMBINAISONS ARYLALUMINIUM- ET ARYLZINC-AMINOPHOSPHINIQUES

DIANA GIURGIU, LUCIA ROMAN, I. POPESCU et AGLAIA CIOBANU

Institut de Chimie macromoléculaire « P. Poni », 41 A, Aleea Gr. Ghica Vodă, Jassy

Reçu le 26 février 1971

On a étudié la réactivité des combinaisons d'arylaluminium et d'arylzinc, envers des bases Lewis mono- et polynucléaires comme : *o*-xylidine-diphénylphosphine *p*-toluidine-diphénylphosphine et 2-aminopyridine-diphénylphosphine. On a obtenu des composés de substitution dans lesquels la liaison N—P est conservée et mise en évidence par les spectres en IR et par la réaction du composé hydrolysé avec le soufre.

Les études concernant les réactions entre les combinaisons d'alkyl- ou d'arylaluminium, respectivement zinc, avec des bases Lewis polynucléaires sont peu nombreuses et relativement récentes.

Clemens et Sisler [1] ont étudié la réaction du triéthylaluminium avec diphosphines et aminophosphines. Ils ont relaté la formation de certaines combinaisons de substitution dimères ou monomères.

Récemment Schmidbaur et Jonas [2] ont obtenu des combinaisons de substitution dimères ou tétramères à partir des dérivés zinc- et aluminiumorganiques avec triméthylphosphinimide :

$$[(CH_3)_3\,P{=}N-Al(CH_3)_2]_2 \text{ et } [CH_3Zn-N=P(CH_3)_3]_4$$

Ces études font partie d'un domaine plus vaste de recherche sur la réactivité des combinaisons organométalliques envers différents ligands, ayant comme but, d'une part l'obtention de nouveaux modèles pour l'étude des liaisons dans des composés avec déficit d'électrons, en vue de résoudre certains problèmes théoriques de la liaison chimique, et d'autre part l'essai de les utiliser en différents systèmes cocatalytiques.

---

[1] D. F. Clemens, H. H. Sisler et W. S. Brey, *Inorg. Chem.*, **5**, 527 (1966).

[2] H. Schmidbaur et G. Jonas, *Angew. Chem.*, **79**, 413 (1967).

Le caractère d'acide présenté par les combinaisons du type AlR_3[3] dû à la tendance de l'atome d'aluminium de compléter sa lacune dans la configuration électronique et d'utiliser les quatre orbitaux sp^3 en état de hybridisation tétraédrique, en ayant pour cela seulement trois électrons disponibles, permet la formation de certains composés d'addition donneur-accepteur, ou de substitution par l'institution d'une liaison Me—E.

Les composés de substitution dus au déficit électronique apparaissent comme dimères ou trimères,[4] plus rarement comme monomères.

En état de hybridisation tétraédrique sp^3 de l'atome d'aluminium dans les combinaisons aluminiumorganiques les quatre orbitaux hybrides sont potentiellement égaux dans les molécules avec le même ligand. Dans le cas de la substitution avec un ligand qui contient un élément des Ve ou VIe groupements, l'énergie de la liaison des autres partenaires, s'accroît et une substitution ultérieure est plus difficile à réaliser.

On obtient surtout des composés du type :

$$[R_2Al\text{-}ER_2]_n \quad \text{où } n = 2,\ 3,\ 4^{5-7}$$

Dans le cas de combinaisons zincorganiques on connaît leurs réactions avec des amines,[8] des phosphines[9] qui conduisent tant à la formation des composés d'addition donneur-accepteur[10–13] avec structure tétraédrique imposée par la configuration électronique du zinc $3d^{10}$ $4s^2$ et des complexes planaires qui présentent une hybridisation sp^2 avec ligands monodentés, ainsi qu' à des composés de substitution[8,9].

En continuant nos études sur la réactivité des combinaisons d'arylaluminium[14] et d'arylzinc[15] envers des bases Lewis mono- et polynucléaires, nous avons étudié les réactions du dérivé organométallique (Al ou Zn) avec l' *o*-xylidine-diphénylphosphine, la *p*-toluidine-diphénylphosphine et la 2-aminopyridine-diphénylphosphine.

Comme ligands, les aminophosphines présentent un intérêt spécial. La présence dans la molécule du ligand des deux éléments N et P avec le potentiel donneur des électrons proche[16] pose le problème de la compétition entre les deux éléments dans la formation de la liaison métal-élément donneur.

---

[3] F. G. A. Stone, *Chem. Rev.*, **88**, 101 (1958).

[4] G. E. Coates et J. Graham, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 233.

[5] G. Fritz et G. Trenczek, *Z. anorg. Chem.*, **313**, 263 (1961).

[6] A. W. Jonhson, W. D. Larson et G. H. Dohl, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1338 (1965).

[7] K. Issleib et H. I. Deylig, *Z. Naturforschung*, **17b**, 198 (1962).

[8] S. Fişel, L. Roman, I. Popescu et M. Poni, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 511 (1967).

[9] K. Issleib et O. Tröchlich, *Chem. Ber.*, **95**, 375 (1962).

[10] G. E. Coates et D. Ridlles, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1870.

[11] K. H. Thiele et J. Köhler, *Z. anorg. Chem.*, **337**, 260 (1965).

[12] J. G. Noltes et J. W. G. van der Hurk, *J. Organometal Chem.*, **3**, 222 (1965)

[13] J. G. Noltes et J. W. V. van der Hurk, *J. Organometal Chem.*, **1**, 377 (1964),

[14] I. Popescu, A. Ciobanu, D. Giurgiu et M. Bostan, *Rev. Roumaine Chim..*, **12**, 1251 (1967).

[15] A. Ciobanu, I. Popescu, L. Roman, M. Bostan et N. Voiculescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 783 (1970).

[16] D. Giurgiu, I. Popescu, A. Ciobanu, M. Bostan et N. Voiculescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1581 (1970).

La labilité du proton aminique dans la molécule d'amino-phosphine $R'NH\text{-}PR_2$ favorise la formation de la liaison covalente métal -azote sans influencer la liaison $N-P$

$$MeR_n + R'NH - PR_2 \rightarrow R_{n-1}Me - N(R') - PR_2 + RH \quad Me = Al \text{ ou } Zn$$

On a observé que les aminophosphines se comportent différemment en comparaison des amines et des phosphines[5-7] dans la réaction avec le triphénylaluminium, où les produits de réaction étaient soit des composés d'addition du type donneur-accepteur dans le cas des amines soit des composés de substitution dimères comme au cas des réactions avec des phosphines, les composés obtenus avec des aminophosphines étant monomères. On pouvait attribuer ce comportement différent à l'effet stérique généré par la présence de la molécule d'aminophosphine qui empêche la formation du dimère.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La grande réactivité des composés aluminium — et zincorganiques impose l'exclusion complète de l'air et de l'humidité dans les vases de réaction, en utilisant pour cela des vases de réaction du type Schlenk et une atmosphère d'azote sec et exempte d'oxygène.

Le triphénylaluminium et le diphénylzinc ont été synthétisés d'après la méthode Krause.[17] Les aminodiphénylphosphines ont été préparées d'après la méthode Sisler[18] à partir de la diphénylchlorophosphine et l'amine correspondante. Les composés obtenus et les données analytiques sont présentés dans le tableau 1. Comme modèle d'obtention d'aminophosphines nous donnons la préparation de l'*o*-xylidine-diphénylphosphine (I) ;

8 g d'*o*-xylidine fraîchement purifée ont été dissous dans 100 ml d'éther éthylique anhydre dans un ballon muni d'agitateur, d'entonnoir à gouttes et d'un robinet pour l'évacuation de l'acide chlorhydrique formé. La solution éthérée refroidie a été traitée avec 7 g de diphénylchlorophosphine en 25 ml d'éther. La vitesse d'introduction a été réglée telle que la température ne dépasse pas + 5°. Après avoir ajouté l'entière quant té de chlorophosphine, on agite encore une heure à la température ambiante. On filtre sous courant d'azote et le chlorhydrate d'amine est plusieurs fois lavé à l'éther étylique. De la solution éthérée se séparent des cristaux aciculaires blancs d'aminophosphine, qui sont purifiés par lavage avec de l'alcool éthylique anhydre. Le produit est soluble dans : benzène, éther éthylique, tétrahydrofurane. Les données analytiques sont présentées dans le tableau 1.

Diphénylaluminium-o-xylidine-diphénylphosphine (III)

A une solution éthérée contenant 1,5 g de triphénylaluminum on a ajouté graduellement la solution éthérée qui contient 1,8 g d'*o*-xylidine-diphénylphosphine. La réaction a eu lieu à faible chauffage. On a chauffé encore pendant une heure à 30—40° pour l'accomplissement de la réaction. Après concentration sous vide on a obtenu un produit cristallin blanc jaunâtre, qui a été lavé avec un mélange d'hexane et d'éther éthylique 2 : 1. Le produit a été séché sous vide. Il est soluble dans de l'éther éthylique, du benzène, du toluène, du tétrahydrofurane et insoluble

---

[17] E. Krause et P. Dittmar, *Chem. Ber.*, **63**, 2401 (1930).
[18] N. L. Smith et H. H. Sisler, *J. Org. Chem.*, **26**, 5146 (1961).

Tableau 1

Données analytiques des composés préparés

	Composé	N %		P %		Métal		Poids moléc.	
		trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé
I	$(C_6H_3(CH_3)_2)NH-P(C_6H_5)_2$	4.65	4,59	9,62	10,16				
II	$CH_3C_6H_4NH-P(C_6H_5)_2$	4,72	4,89	10,64	10,64				
III	$(C_6H_5)_2Al-N(C_6H_3(CH_3)_2-P(C_6H_5)_2$	2,92	2,88	6,28	6,39	5,67	5,55		
IV	$[C_6H_5ZnN(C_6H_3)_2-P(C_6H_5)_2]Zn(C_6H_5)_2$	2,00	2,10	4,11	4,65	19,21	19,24	502	665
V	$(C_6H_5)_2Al-N(C_6H_4CH_3)P(C_6H_5)_2$	2,90	2,97	6,35	6,50	5,69	5,73	426	471
VI	$[C_6H_5Zn-N(C_6H_4CH_3)P(C_6H_5)_2]Zn(C_6H_5)_2$	2,20	2,14	4,32	4,75	20,41	20,06	1 206	651
VII	$(C_6H_5)_2Al-N(C_5H_4N)-P(C_6H_5)_2$	5,70	6,03	6,05	6,78	5,95	5,89	515	458
VIII	$C_6H_5Zn-N(C_5H_4N)-P(C_6H_5)_2$	5,93	6,66	6,70	7,37	15,72	15,59	240	419
IX	$[(C_6H_5)_2Al-N(C_6H_4CH_3)-P(C_6H_5)_2]N_2C_{12}H_8$	5,40	4,98	5,33	5,51	5,60	5,30		
X	$[(C_6H_5)_2Al-N(C_5H_4N)-P(C_6H_5)_2]NC_{13}H_9$	6,60	6,45	5,47	5,04	3,89	4,23		

dans le l'hexane. Les données analytiques sont présentées, dans le tableau 1. Le composé réagit avec de l'eau en formant de l'Al $(OH)_3$ et en séparant de l'aminophosphine.

Phénylzinc-o-xylidine-diphénylphosphine (IV)

2 g d'*o*-xylidine-diphénylphosphine dans du tétrahydrofurane ont été graduellement ajoutés à une solution de diphénylzinc (3g). On a observé un faible chauffage. On a chauffé encore pendant une heure à 40—50°. Le produit jaune séparé a été lavé 3—4 fois avec de l'éther éthylique en portions de 15 ml, et séché sous vide. Le composé est soluble dans le tétrahydrofurane, la naphtaline fondue avec dissociation, dans le benzène, l'éther étylique et le nitrobenzène est insoluble (tableau 1).

Les diphénylaluminium-*p*-toluidine-diphénylphosphine (V), phénylzinc-*p*-toluidine-diphénylphosphine (VI), diphénylaluminium-amino-pyridine-diphénylphosphine (VII) et phénylzinc-aminopyridine-diphénylphosphine (VIII) ont été préparées de la même manière.

Le composé (V) après alcoolisation et traitement avec du soufre a conduit à l'acide dithiodiphénylphosphinique [19] et au sulfure éthyldiphénylphosphinique[20] (point de fusion 65—68°). Les réactions des composés (V) et (VII) avec l'*o*-phénantroline et l'acridine ont conduit à la formation de certains produits d'addition dans le rapport molaire 2 : 1 (IX) respectivement 1 : 1 (X).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Par la réaction entre les combinaisons organométalliques et les aminophosphines on obtient des composés de substitution dans lesquels la liaison N—P est conservée. Si on ajoute du soufre au composé, l'aminophosphine mise en liberté est scindée avec la formation d'acide dithiophosphinique. Sous cet aspect les dérivés organométalliques avec les aminophosphines étudiées se comportent de la même façon que les composés organométalliques avec les diphosphines.[20]

Les études spectrophotométriques en IR des composés attestent l'apparition de certaines bandes d'absorption aux fréquences 870, 770 et 750 cm^{-1}. Ces résultats concordent avec ceux de Sisler [21] qui attribue les bandes d'absorption du domaine 870—750 cm^{-1} à la vibration de la liaison N—P.

Le poids moléculaire du composé VI déterminé en benzène est de 1206 au lieu de 651,84 ce qui indique la structure dimère avec l'atome du zinc tétracoordiné. Pour les composés IV et VII les déterminations du poids moléculaire ont été effectuées en naphtaline fondue. Les valeurs obtenues, moindres que celles théoriques, font présumer l'existence d'une dissociation plus ou moins avancée due à la température (80°) nécessaire pour cette détermination.

Les spectres en IR des composés phénylzincaminophosphiniques indiquent aussi la présence de la liaison N—P par les bandes d'absorption caractéristiques (870—750 cm^{-1}).

---

[19] C. Stuebe, W. M. Lesner et G. R. Norman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3326 (1955).

[20] K. Issleib et F. Krech, *Z. anorg. Chem.*, **328**, 21 (1964).

[21] H. H. Sisler et N. L. Smith, *J. Org. Chem.*, **26**, 611 (1961).

Tableau 2

Bandes d'absorption en IR des composés préparés

I	1 440i	1 300i	1 220f	1 170f	1 120f	1 040m	960i	850m	820i	750i	720i		
II	1 440i	1 380i	1 300f	1 175f	1 100f	1 040m	1 000m	960i	880i	780i	760i	720f	700i
III	1 440i	1 380i	1 280i	1 100i	1 040f	900m	820i	740i	700i				
VII	1 440i	1 300i	1 270i	1 150f	1 100i	1 000m	920m	780i	760i	700i			
IX	1 440i	1 300i	1 280i	1 150f	1 100i	1 040m	1 000m	860m	780i	750i	700i		
X	1 460i	1 300i	1 270i	1 150f	1 100i	1 000m	920m	820f	750i	760i	700i		

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1223–1229 (1971)

AROMATIC BIS-ETHERS. I

THE CONDENSATION OF SODIUM PHENOXIDE AND CRESOXIDES WITH DICHLOROMETHYLATED DERIVATIVES

M. IOVU
University of Bucharest, Pedagogic Institute
Şoseaua Panduri 90, Bucharest, Romania

Received February 26, 1971

A new synthesis method for aromatic ethers is presented, by which anhydrous alkaline phenoxides are obtained through azeotropic distillation of water with a mixture of solvents which also permits the later condensation of the alkaline phenoxides with chloromethylated derivates. By this method 12 new ethers are obtained. These belong to the new class of aromatic bis-ethers.

Bis-ethers, with the general formula $Ar-O-CH_2-AR-CH_2-O-Ar$, in which the oxygen is bound directly to an aromatic nucleus and indirectly to another aromatic nucleus (common to both ether functions) through an intermediary methylene grouping, have not been described so far. Benzyl phenyl ethers of a general formula $Ar-CH_2-O-Ar$ are nevertheless known. For the synthesis of these, some authors[1,2] have formerly obtained the corresponding alkaline phenoxides which have afterwards been processed with the chloromethylated derivative. This reaction has been carried out in melt at 150°[2] to remove the water resulting from the reaction between the phenols and the alkali hydroxides.[2] Some other authors make use of an older method employed by Claisen,[3] consisting in refluxing the phenols, the chlormethylated derivates and potassium carbonate, for 4 to 5 hours in acetone.[4-6] Vanóšek and Dolniv[7] bring some changes, to the second method, consisting in the use of sodium carbonate and the addition of sodium iodide and pyridine.

For the synthesis of $Ar-CH_2-O-Ar-O-CH_2-Ar$ type bis-ethers we have made use of a new method which has given good results

---

[1] D. Bodroux and R. Thomassin : *Compt. rend.*, **208**, 1314 (1939).

[2] G. A. Rusel and R. C. Williamson : *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2357 (1964).

[3] Claisen : *Liebigs Ann. Chem.*, **418**, 69 (1919).

[4] C. W. K. Cavill, F. M. Dean, A. Mc. Gookin, B. M. Marshall and A. Robertson : *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4573.

[5] F. B. Kipping and J. J. Wren : *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3246.

[6] F. M. Elkobaissi and J. Hickimbottom : *J. Chem. Soc.*, 1960, 1286.

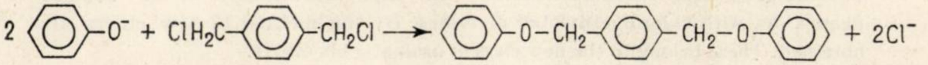
[7] F. Vanóšek and J. Dolniv : *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **87**, 151, (1957) ; *Chem. Asbstr.*, **53**, 1256 (1959).

for the synthesis of some macromolecular products.[8,9] This consists in obtaining alkaline phenoxides by processing the phenols with alkaline hydroxides in solvents in which the phenols as well as the halogenated derivatives, added later on, are soluble and which at the same time form azeotropic mixtures with the water resulting from the reaction, allowing its removal through azeotropic distillation.

$$\mathrm{ArOH} + \mathrm{NaOH} \rightarrow \mathrm{ArONa} + \mathrm{H_2O}$$

The chloromethylated derivative is added to the nondistillated alkaline phenoxides found in the remaining solvents. As it dissolves it reacts with the alkaline phenoxide forming sodium chloride, which precipitates immediately, and ethers that begin to precipitate when their solubility is reached at the working temperature in the solvents used. In most cases the bis-ether precipitates appear one or two minutes after adding the chloromethylated derivate.

The reaction takes place through the nucleophilic attack of the phenoxidic ion on the dihalogenated derivative, for instance :



After 1 to 4 hours, at 65° the reaction is practically completed, the reaction products are left to cool to 10—25° after which the sodium chloride and the bis-ethers separate through filtering of the solution containing part of the bis-ethers, the nonreacted raw-stuff and the reaction by-products. To avoid the formation of reaction by-products and the remaining unreacted of one of the raw-stuffs, the reactants are taken în exact stoichiometric ratios. The sodium chloride is removed by washing the precipitate on the filter with water.

We have noticed that a mixture of 50% benzene and 50% ethyl alcohol (in volume) which allows the removal of the water through azeotropic distillation, is a suitable solvent for phenols and dichloromethylated derivatives. On distilling the reaction mixture three azeotropes can be formed : water-benzene, with 29.6% mol water (b.p. 69.25°) ; alcohol-benzene, with 44.8% mol alcohol (b.p. 68.24°) and water alcohol benzene with 23.3% water, 22.8% benzene (b.p. 64.86°) of which the ternary azeotrope has the lowest boiling temperature.

The method used by us offers certain advantages when compared to those mentioned in literature (for monomers), by avoiding the formation of alkaline phenoxides in the melt, or higher duration of the reaction as in the case ot alkaline carbonates being used.

By making use of this method one can obtain a great number of bis-ethers of a new class.

---

[8] M. Iovu and M. Manolescu — Patent R.S.R., 61805 (1969).

[9] M. Iovu and M. Manolescu — Comunicări la al 39-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială — Bucureşti, 1970, 4, 12/92 (1970).

Table 1

New bis-ether

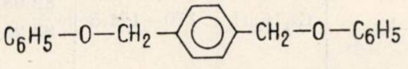
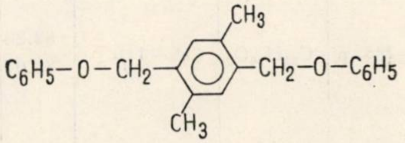
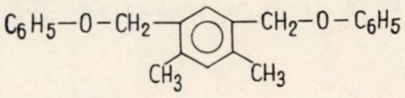
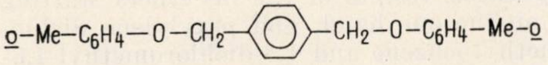
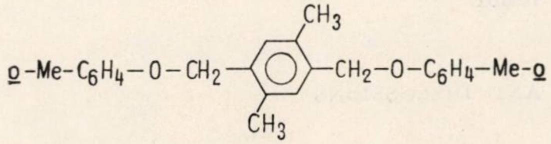
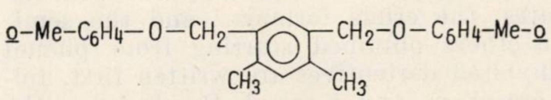
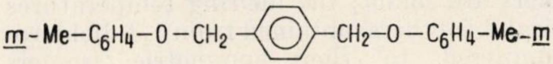
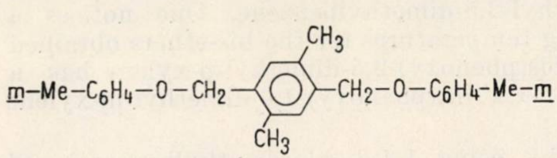
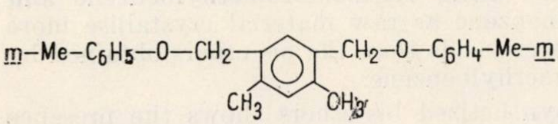
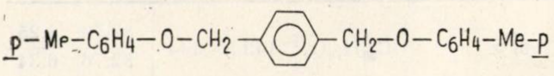
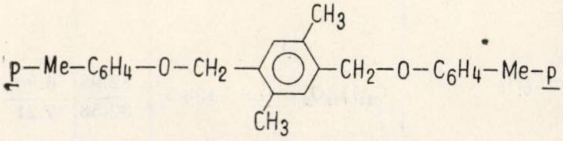
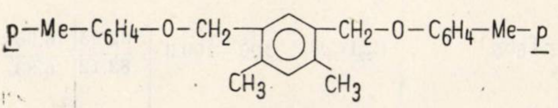
Ether	Formula	Melting point °C	C%	H%
			calcd. found	calcd. found
	$C_{20}H_{18}O_2$	143.5–144	82.73 82.76	6.25 6.34
	$C_{22}H_{22}O_2$	158–158.5	82.98 82.58	6.96 7.21
	$C_{22}H_{22}O_2$	100–100.3	82.98 83.12	6.96 6.83
	$C_{22}H_{22}O_2$	85–85.3	82.98 82.76	6.96 7.09
	$C_{24}H_{26}O_2$	141.5–142	83.23 82.98	7.52 7.45
	$C_{24}H_{26}O_2$	112–112.5	83.23 83.17	7.52 7.53
	$C_{22}H_{22}O_2$	85.5–86	82.98 82.79	6.96 7.03
	$C_{24}H_{26}O_2$	92–93	83.23 83.17	7.52 7.53
	$C_{24}H_{26}O_2$	86–87	83.23 83.53	7.52 7.73

Table 1 (continued)

Ether	Formula	Melting point °C	C%	H%
			calcd. found	calcd. found
	$C_{22}H_{22}O_2$	170−171.5	82.98 83.23	6.96 6.96
	$C_{24}H_{26}O_2$	118−119	83.23 83.07	7.52 7.29
	$C_{24}H_{26}O_2$	112.5−113.5	83.23 83.21	7.52 7.71

This paper presents the synthesis results of the bis-ethers starting from phenol, *o*-, *m*- and *p*-cresol on the one hand, and *p*-xylylene dichloride, 1,4-dichloromethyl-2,5-dimethylbenzene and 1,3-dichloromethyl-4,6-dimethylbenzene on the other hand.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Table 1 gives the structural formula of the twelve synthetized bis-ethers, their melting temperatures, the crude formula and the semi-microanalytical results. The bis-ethers obtained starting from phenol with each of the three chloromethylated derivatives are written first, followed by those starting from *o*-cresol, *m*- and *p*-cresol. By studying the table one notices that all bis-ethers are solids ; the melting temperatures are lower for the non-symmetrical bis-ethers, obtained from 1,3-dichloromethyl-4,6-dimethylbenzene, compared to their symmetric isomers obtained from 1,4-dichloromethyl-2,5-dimethylbenzene. One notices a big difference among the melting temperatures for the bis-ethers obtained starting from phenol. The α,α'-bis(phenoxy)-2,5-dimethyl-p-xylene has a b.t. of 158−158.5° while the α,α'-bis(phenoxy)-4,6-dimethyl-m-xylene has a b.t. of 100−100.2°.

The bis-ethers obtained by using 1,4-dichloromethylbenzene and 1,4-dichloromethyl-2,5-dimethylbenzene as raw material crystallise more easily and are obtained with better yields than the bis-ethers obtained by using 1,3-dichloromethyl-4,6-dimethylbenzene.

The IR analysis of the synthetized bis-ethers shows the presence of the function ether, characterized by a broad band at 1235−1255 cm^{-1}, owing to the asymmetric valence vibration of the C−O−C band. The second band which is due to the symmetric vibration of the C—O—C band, which for aromatic ethers may be found between 1,000 and 1, 100 cm^{-1}, a region in which absorptions are also taking place owing to the in-plane deformations of the C—H bands of the aromatic nucleus, is less intensive and is probably to be found at 1015—1025 cm^{-1}, common to all synthetized ethers, irrespective of their structure.

Figure 1 gives the absorption spectra of 4 different bis-ethers in the region 700—1300 cm^{-1}.

Differential thermal analysis, which has allowed us to watch simultaneously the following phenomena: decomposition temperature, mass variation *versus* time variation (DTG), mass variation *versus* temperature variation (TG) and the enthalpy of the decomposition reaction (ATD), shows that bis-ethers are stable up to temperatures of 240 — 260° when the benzylic transposition, characteristic of the benzylic ethers, takes place.

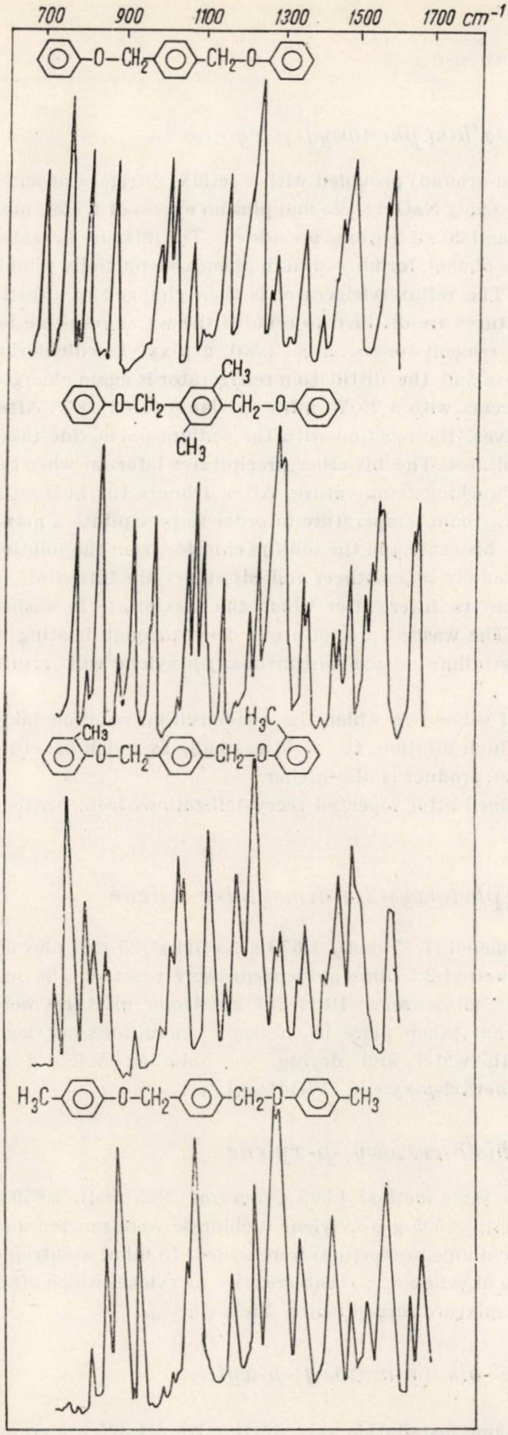


Fig. 1. — IR spectra of α, α′-bis(Phenoxy)-*p*-xylene, α, α′-bis (Phenoxy)-2,5-dimethyl-*p*-xylene, α, α′-bis (*o*-cresoxy)-*p*-xylene and of α, α′-bis(*p*-cresoxy)-*p*-xylene.

EXPERIMENTAL

The 1,4-dichloromethylbenzene was obtained through photochemical chlorination of p-xylene using sulphuryl chloride. The 1,4-dichloromethyl-2,5-dimethylbenzene and the 1,3-dichloromethyl-4,6-dimethylbenzene[10] was obtained through chloromethylation of *p*-xylene and *m*-xylene. The phenol was a U.C.B. commercially available product as well as the *o*-cresol; the *m*-cresol was a Toskat product and the *p*-crezol a Riedel de Haen A.G. one.

The IR spectra were obtained in a KBr pellet with a Jena UR-20 spectrometer.

The differential thermal analysis was carried out with a Paulik type derivatograph.

---

[10] A. A. Vansheidt, E. P. Melnikova and L. V. Kuhareva, *Zhur. priklad. Khim.*, **23**, 2151 (1960).

Synthesis of the α,-α'bis(phenoxy)-p-xylene

In a two-necked flask (with a 14.5 mm ground) provided with a reflux refrigerator and a thermometer, 3.764 g of phenol (1/25 mol), 1.695 g NaOH (1/25 mol plus an excess of 1/2500 mol) are introduced and 20 ml anhydrous alcohol and 20 ml benzene are added. The mixture is heated to boiling point till the NaOH reacts with the phenol, forming sodium phenoxide partially soluble in the solvent mixture (approx. one hour.). The reflux refrigerator is then changed to a distillation refrigerator and 15 ml azeotropic mixtures are distilled to remove the water resulting for the reaction and any eventual traces in the reagents or solvents. 3.501 g p-xylylenedichloride (1/50 mol) are added to what is left in the flask and the distillation refrigerator is again changed for the refluxing one, after which heating occurs with a 25 W infra red lamp to 65–67°. After adding the p-xylylenedichloride, as it dissolves, the reaction with the sodium phenoxide takes place forming sodium chloride, which precipitates. The bis-ether precipitates later on when the resulting quantity exceeds its solubility at working temperature. After 4 hours the heating is topped and the reaction flask is left to cool at room temperature in order to precipitate a maximum quantity of bis-ethers. To separate the bis-ether and the sodium chloride from the solution containing unreacted raw materials, by-products (monoether) and bis-ethers are filtred off. A small quantity of alcohol (2 ml) is added on the filter, after which the precipitate is washed with water to remove the sodium chloride. The washed precipitate is dried through heating in a drying-chamber at 105°. 4.033 g white crystalline of α,α'-bis(phenoxy)-*p*-xylene will result. Yield 68.7%.

The yield depends on the quantity of solvent in which the condensation reaction takes place and on the benzene-alcohol ratio. For high dilution, the yield is small, as much bis-ether remains in the solution, but the purity of the product is also higher.

The melting temperature was determined after repeated recrystallizations from benzene and alcohol (50% in volume).

Synthesis of the α,α'-bis(phenoxy)-2,5-dimethyl-p-xylene

Using the same installation, 3.764 g phenol (1/25 mol), 1.659 g NaOH (1/25 mol plus an excess of 1/2500), and 4.662 g 1,4-dichloromethyl-2,5-dimethylbenzene were reacted. The solvents : 15 ml anhydrous ethyl alcohol and 15 ml benzene ; 10 ml of azeotropic mixtures were distilled. As a result of the reaction which has taken place in the same conditions as those described above, after filtering, washing with water and drying, we obtained 5.450 g of crystalline, white α,α'-bis (phenoxy)-2,5-dimethyl-*p*-xylene. Yield 90.1%.

Synthesis of α,α'-bis(o-crezoxy)-p-xylene

In the same installation and using the same method 4.325 g o-crezol (1/25 mol), 1.659 g NaOH (1/25 mol plus an excess of 1/2500 mol), 3.505 g p-xylylene dichloride were reacted and 30 ml alcohol and benzene mixture (in equal volume proportion) were added. 15 ml of azeotropic mixtures were distilled. The result was 4.124 g of yellow α, α'-bis(*o*-crezoxy)-*p*-xylene, which after recrytallization from an alcohol and benzene mixture turned white. Yield 64.8%.

Synthesis of the α,α'-bis (p-crezoxy)-p-xylene

Working in the same conditions and same installation and starting from 4.325 g *p*-cresol (1/25 mol), 1.659 g NaOH (1.25 mol plus an excess of 1/2500 mol), 3.505 g *p*-xlylylene dichloride (1/2 mol) and using 30 ml of alcohol benzene mixture (volumetric ration 1 : 1), we found 5.009 g of a white crystalline product. 10 ml of azeotropic mixtures were distilled. Yield. 75.7%.

The other bis-ethers were synthetised in similar conditions.

CONCLUSIONS

This note presents a new method for the synthesis of aromatic ethers characterized by the fact that in the ether function one valence of the oxygen atom is directly bound to a carbon atom part of an aromatic nucleus, and the second one through a methylene grouping. The method consists in treating alkaline phenoxides, made anhydrous through azeotropic distillation of the water, with aromatic chloromethylated derivatives.

Twelve new bis-ethers are described, belonging to a new class of ethers of $Ar-O-CH_2-Ar-CH_2-O-Ar$ type in which Ar represents an aryl or arylene radical, substituted or not.

The aromatic bis-ethers have a characteristic absorption spectrum in IR and are stable up to 240—260°, temperature at which they undergo benzylic transposition.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1231–1235 (1971)

DECARBONYLIERUNGSREAKTIONEN. III[1]

DIE DECARBONYLIERUNG DES FORMAMIDS UND EINIGER SEINER ABKÖMMLINGE

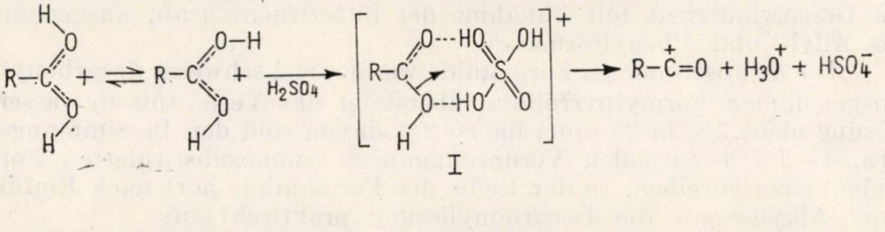
GH. CIUHANDU und AL. TÎRNĂVEANU

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Timişoara, str. Pestalozzi 16

Eingegangen am 24. Februar 1971

Das Formamid und seine N-monosubstituierten Abkömmlinge decarbonylieren sich in 77 %iger wässeriger Schwefelsäure bei 100° am Wasserbad viel schneller als die N,N-disubstituierten Derivate, während die Alkylformaniliden sich unter diesen Bedingungen praktisch nicht decarbonylieren. Das Verhalten wird durch die Beteiligung der ersteren in einem zyklischen Übergangskomplex mit einem Schwefelsäuremolekül gedeutet und Bildung des Oxocarboniumions durch Spaltung der C-N-Bindung. Die disubstituierten Formamide eignen sich nicht dazu und können sich nur auf dem langsameren monomolekularen Weg umsetzen.

In superaciden Lösungen ($HF-SbF_5$, $HF-BF_3$) spricht das NMR-Spektrum von verschiedenen Carbonsäuren für die Protonierung am Carbonyl und Bildung von zwei konformeren Dihydroxycarboniumionen, mit Rotationsverhinderung um die C—OH-Bindung.[2-4] Die Dehydratisierung dieser zu Oxocarboniumionen erfolgt in den erwähnten Medien sehr langsam; sie wird aber in Schwefelsäure stark beschleunigt, was durch die Beteiligung des syn, anti-Konformers in einen cyklischen Übergangskomplex mit einem Schwefelsäuremolekül, erklärbar ist.[3,5]



I

---

[1] II. Mitteilung: Gh. Ciuhandu und A. Dumitreanu, *Liebigs Ann. Chem.*, **742**, 98, (1970).

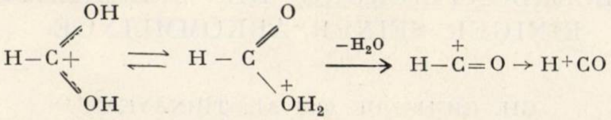
[2] G. A. Olah und A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3591 und 4752 (1967).

[3] H. Hogeveen, A. F. Bickel, C. W. Hilbers, E. L. Mackor und C. Maclean, *Rev. Trav. chim.*, **86**, 687 (1967).

[4] H. Hogeveen, *Rec. Trav. chim.* **87**, 1313 (1968).

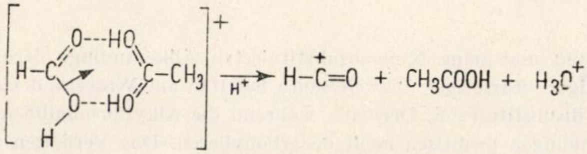
[5] H. Hogeveen, *Rec. Trav. chim.* **86**, 809 (1967).

Der erste Vertreter der Reihe, das aus Ameisensäure entstandene Oxocarboniumion, kann infolge seiner raschen und vollständigen Spaltung zu CO, gut nachgewiesen werden. Aber die monomolekulare Dehydratisierung nach Protonierung am Hydroxyl und Unterbrechung der Resonanzstabilisierung [6] erscheint kaum wahrscheinlich noch klar genug:

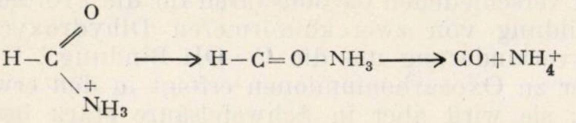


$$H{-}\overset{+}{C}(OH)_2 \rightleftharpoons H{-}C(=O)\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{-H_2O} H{-}\overset{+}{C}{=}O \rightarrow H^{+}CO$$

Wie aus einer früheren Arbeit hervorgeht [1] wird die Decarbonylierung der Ameisensäure durch Schwefelsäure in essigsaurer Lösung stark beschleunigt, was ebenfalls durch Bildung eines zyklischen Übergangskomplexes erklärt wurde, der besser als in wässeriger Lösung stabilisiert werden soll:



Was die Decarbonylierung des Formamids in saurer Lösung anbelangt, verläuft sie notwendigerweise ebenfalls über ein Oxocarboniumion. Die monomolekulare Reaktion nach Protonierung am Stickstoff mit Unterbrechung der Konjugation verlangt ein analoges Verhalten auch bei den mono- und disubstituierten Formamiden: Wie aber aus Tabelle 1 ersichtlich, bestätigen eine Reihe von Ergebnissen diese Erwartung nicht.



$$H{-}C(=O)\overset{+}{N}H_3 \longrightarrow H{-}C{=}O{-}NH_3 \longrightarrow CO + NH_4^{+}$$

Das Formamid selbst decarbonyliert sich langsamer als die Ameisensäure und etwas schneller in wässeriger als in essigsaurer Lösung. In der Reihe der monosubstitutierten Abkömmlinge nimmt im allgemeinen die Geschwindigkeit mit Zunahme der Substituenten ab, ausgenommen das Allyl- und Phenylformamid.

Die disubstituierten Formamide werden viel schwerer decarbonyliert. Ausgenommen Formylpyrrolidin, übersteigt das Verhältnis in wässeriger Lösung nicht 5 % in 25 min; bis zu 2 % davon sind den Bestimmungsfehlern, 1—2 % eventuellen Verunreinigungen (monosubstituierten Formamiden) zuzuschreiben. In der Reihe der Formanilide hört nach Einführen einer Alkylgruppe die Decarbonylierung praktisch auf.

Das charakteristische Verhalten der disubstituierten Amide spricht für eine Beteiligung des Wasserstoffatoms vom Stickstoff im Decarbo-

---

[6] L. P. HAMMETT und G. A. ROPP, zit. nach L. & M. FIESER, „Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 431.

[7] L. & M. FIESER, „Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 627.

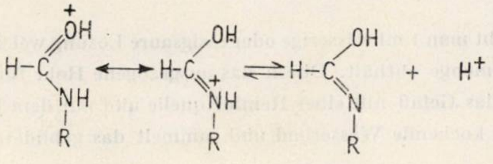
Tabelle 1

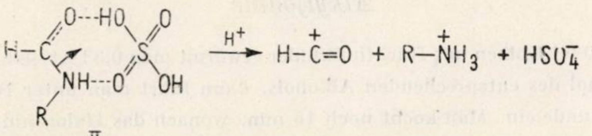
Decarbonylierungsverhältnisse

Verbindung	K_p °C/Torr	n_D^{25}	Einnahme μg	Extinktionsmodul m_{420}		Decarbonylierung %	
				Wasser	Eisessig	Wasser	Eisessig
Ameisensäure	—	—	100	1.55	1,73*	90	100*
Formamid	102/9	1,4470	100	0,835	0,675	48,3	39
Methylformamid	83/10	1,4300	128	0,320	0,410	18,5	23,8
Dimethylformamid	79/40	1,4293	158	0,066	0,088	3,8	5,1
Äthylformamid	96/16	1,4299	158	0,264	0,206	15,3	11,9
Diäthylformamid	72/16	1,4295	219	0,085	0,230	4,9	13,3
Isopropylformamid	86/10	1,4298	189	0,155	0,090	9,0	5,2
Allylformamid	104–106/15	1,4613	184	0,460	1,187	26,6	68,6
n-Butylformamid	112–113/10	1,4395	219	0,143	0,046	8,3	2,7
Benzylformamid	142/2	—	293	0,160	0,026	9,2	1,5
Methylbenzyl-formamid	128/6	1,5380	323	0,027	0,020	1,5	1,1
N-Formylpyrrolidin	83–84/9	1,4655	210	0,177	0,600	10,2	34,8
N-Formylpiperidin	108/15	1,4842	251	0,040	0,020	2,3	1,1
Formanilid	154–156/8	—	270	0,475	0,325	27,5	18,8
Methylformanilid	105–106/4	1,5600	301	0,065	0,026	3,8	1,5
Äthylformanilid	121–122/10	1,5405	320	0,030	0	1,7	0
n-Propylformanilid	120–124/5	1,5320	354	0	0	0	0
Allylformanilid	133–136/10	1,5532	356	0	0	0	0
n-Butylformanilid	126–131/5	1,5270	385	0	0	0	0
n-Amylformanilid	123–125/3	1,5215	415	0	0	0	0
n-Hexylformanilid	136–137/3	1,5170	445	0	0	0	0
Benzylformanilid	177–179/5	—	458	0	0	0	0

* nach 5 min.

nylierungsprozeß. Tatsächlich, erfolgt die Protonierung bevorzugt am Sauerstoff[8–10] wonach nur Formamid und seine monosubstituierten Derivate auch in iminolischer Form reagieren können und sind demnach fähig sich weiter über einen Übergangszustand, in Richtung des Oxocarboniumions umzusetzen.





II

---

[8] G. Fraenkel und C. Niemann, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **44**, 688 (1958).

[9] R. J. Gillespie und T. Birchall, *Canad. J. Chem.*, **41**, 148 (1963).

[10] T. Birchall und R. J. Gillespie, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2642 (1963).

Bei der Akzeptierung eines Protons am Stickstoffatom spaltet sich im Übergangskomplex (II) die C—N-Bindung ähnlich wie die Protonierung am Sauerstoff bei dem Ameisensäurekomplex (I) zur Spaltung der C—O-Bindung führt. Die Essigsäure bzw. das Dihydroxicarboniumion scheint hierbei keine wesentliche Rolle im Sinne einer Komplexbildung zu spielen.

Die disubstituierten Formamide sind nicht imstande solch einen Übergangskomplex zu bilden. Deshalb wären sie gezwungen auf dem viel langsameren monomolekularen Weg sich umzusetzen.

Die mono- und disubstituierten Abkömmlinge des Formamids wurden direkt aus den entsprechenden Aminen mit Ameisensäure oder Äthylformiat hergestellt. Die höheren Homologe des Formanilids wurden durch Alkylierung des Na-Derivates mit Halogeniden erhalten. Die bei der Alkylierung auftretenden Schwierigkeiten wurden schon von Hepp[11] danach von Pictet und Crepieux[12] verzeichnet. Sie werden der Acidifierung der N—H-Bindung bzw. der verminderten nukleophilen Kraft des Anions zugeschrieben. Deshalb versuchten wir dies durch Verwendung reaktionsfähigerer Halogenderivate zu kompensieren. So konnten Ausbeuten über 60% mit Alkyljodiden oder Allylbromid und Benzylchlorid erhalten werden. Dagegen reagierten primäre Alkylbromide nicht einmal nach achtstündigen Erwärmen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Decarbonylierung

Die verwendete Apparatur ist identisch mit der früher beschriebenen.[1] Die Decarbonylierung erfolgt unter Erwärmen mit H_2SO_4 am kochenden Wasserbad, in einem Reaktionsrohr aus Glas mit einem eingeschmolzenen ausgezogenen Rohr. Das gebildete CO wird durch einen Luftstrom in einen 100ml-Erlenmeyerkolben übergeführt. Die Bestimmung des Gases erfolgt photometrisch (420 nm) mit einem Farbreagens, u.zw. alkalische Lösung des Ag-Na-Sulfamidbenzoats.

In das Reagensrohr gibt man 1 ml wässerige oder essigsaure Lösung welche 100 μg HCOOH oder eine äquivalente Amidmenge enthält. Durch das ausgezogene Rohr führt man noch 2 ml konz. H_2SO_4 ein, verbindet das Gefäß mit einer Reinluftquelle und mit dem Erlenmeyerkolben, schüttelt um, taucht in das kochende Wasserbad und sammelt das gebildete CO nach 25 min.

Alkyljodide

In einem 250 ml Kolben mit Rückflußkühler erwärmt man 0,33 At fein gepulverten roten Phosphor und 1 mol des entsprechenden Alkohols, dann führt man unter Rühren 0,5 mol J_2 im Ablauf einer Stunde ein. Man kocht noch 15 min. wonach das Halogenid abdestilliert oder durch Wasserdampf abgetrieben wird, mit Wasser danach mit H_2SO_4 und wieder mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Fraktionieren wird es in Ampullen, im Dunkeln aufbewahrt.

---

[11] P. Hepp, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **10**, 327 (1877).

[12] A. Pictet und P. Crépieux, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **21**, 1106 (1888).

Ausbeuten: 67% C_2H_5J, 72°; 74% n-C_3H_7J, 102°; 79% n-C_4H_9J, 130—131°; 78% n-$C_5H_{11}J$, 60—65°/20 Torr; 74% n—$C_6H_{13}J$, 64°/14 Torr.

N-Substituierte Formamide

A. Ein Gemisch aus 0,3 mol 80% iger Ameisensäure und 0,15 mol Amin wird einige Std. mit einer kurzen Vigreux-Säule erwärmt, indem man das Wasser und einen Teil der Säure abdestilliert. Man versetzt mit 50 ml Toluol und destilliert langsam weitere 40 ml ab. Der Rückstand wird in Vakuum fraktioniert. Es wurden so Benzyl- und Methylbenzylformamid, Formylpyrrolidin und -piperidin bzw. Formanilid und Methylformanilid mit Ausbeuten von über 80% hergestellt.

B. Man mischt 0,12 mol Äthylformiat mit 0,1 mol aliphatischem Amin (eventuell in handelsüblicher konzentrierter wässeriger Lösung). Die Reaktion verläuft von selbst, manchmal ist ein leichtes Erwärmen erforderlich. Das Produkt wird unter normalem Druck abdestilliert. Die Fraktion über 150° wird im Vakuum rektifiziert.

C. *N-Alkylformanilide*: In eine frisch bereitete Suspension von 0,1 Atom Na in 40 ml Toluol gibt man unter starkem Rühren eine Lösung von 0,1 mol Formanilid in 20 ml Toluol. Das unlösliche Na-Derivat wird weiter mit 0,12 mol Halogenid am Rückfluß 8 Std. lang gekocht. Nach Filtrieren und Waschen mit etwas Toluol, beseitigt man das Lösungsmittel und fraktioniert den Rückstand im Vakuum.

Ausbeuten: 72% Äthyl-, 68% n-Propyl-, 83% Allyl-, 65% n-Butyl-, 73% n-Amyl-, 78% n-Hexyl- und 56% Benzylformanilid.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1237–1245 (1971)

ON SOME DERIVATIVES OF THE HYDRAZINOCARBOXYLIC ACID

SCHELY AVRAMOVICI, I. DRUȚĂ, I. GABE and I. ZUGRĂVESCU

Department of Organic Chemistry
"Al. I. Cuza" University, Jassy, Romania

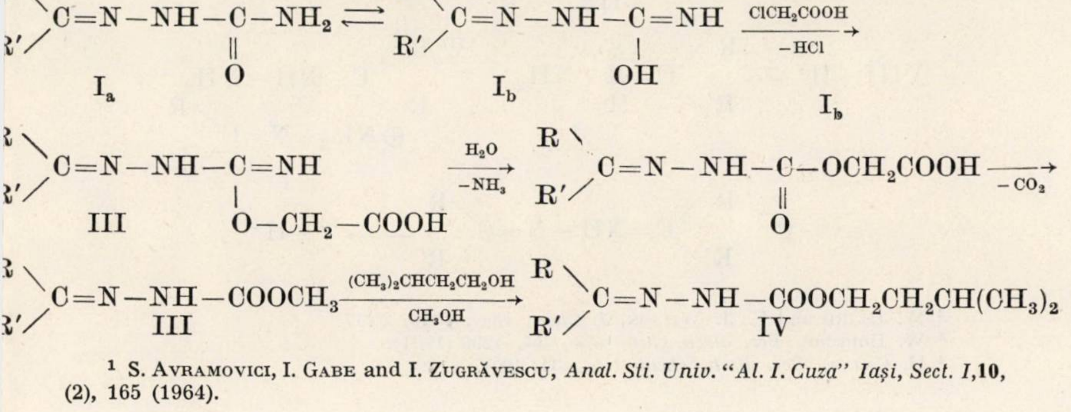
Received February 9, 1971

The condensation of semicarbazones with monochloro-acetic acid was investigated. In some experimental conditions we can finally obtain hydrazones of esters of the hydrazinocarboxylic acid and symmetrical azines. The probable mechanisms for each stage of the process are given. The structure of the seven new hydrazonocarboxylic esters obtained was investigated by chemical analysis and IR and NMR spectral data.

In a previous paper [1] the results obtained in the study of the condensation reaction between monochloroacetic acid and some semicarbazones of unsaturated ketones were published. To complete this study, we have decided to examine the same reaction by means of semicarbazones resulted from saturated aldehydes and ketones, in different experimental conditions. Thus, there were used, as solvent, various alcohols, among which isopentyl alcohol, n-hexyl alcohol, etc and as a basic agent, triethylamine.

In most cases, where the reaction takes place in boiling isopentyl alcohol, two products with different structures, namely : hydrazones of the isopentylester of the hydrazinocarboxylic acid (IV) and symmetrical azines (V) were separated.

Taking into account the structure of the resulting products, we consider that the chemical process leading to the isolation of the IVth type structure compounds took place according to the following scheme :



$$\mathrm{RR'C{=}N{-}NH{-}C({=}O){-}NH_2}\ (\mathrm{I_a}) \rightleftharpoons \mathrm{RR'C{=}N{-}NH{-}C(OH){=}NH}\ (\mathrm{I_b}) \xrightarrow[-HCl]{ClCH_2COOH}$$

$$\mathrm{RR'C{=}N{-}NH{-}C({=}NH){-}O{-}CH_2{-}COOH}\ (\mathrm{III}) \xrightarrow[-NH_3]{H_2O} \mathrm{RR'C{=}N{-}NH{-}C({=}O){-}OCH_2COOH} \xrightarrow{-CO_2}$$

$$\mathrm{RR'C{=}N{-}NH{-}COOCH_3}\ (\mathrm{III}) \xrightarrow[CH_3OH]{(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH} \mathrm{RR'C{=}N{-}NH{-}COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2}\ (\mathrm{IV})$$

---

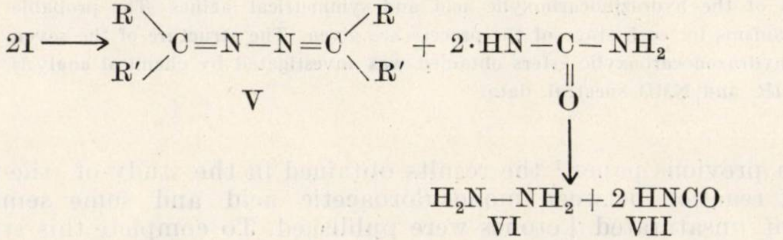
[1] S. Avramovici, I. Gabe and I. Zugrăvescu, *Anal. Sti. Univ. "Al. I. Cuza" Iași, Sect. I*, **10**, (2), 165 (1964).

The reaction starts with the condensation of semicarbazone (I_b) — the form iso — with the monochloroacetic acid, leading to an iminoether structure (II) which, by means of hydrolysis and decarboxylation results in the methylester of a hydrazonocarboxylic acid, and the latter, by transesterification leads to the final product (IV).

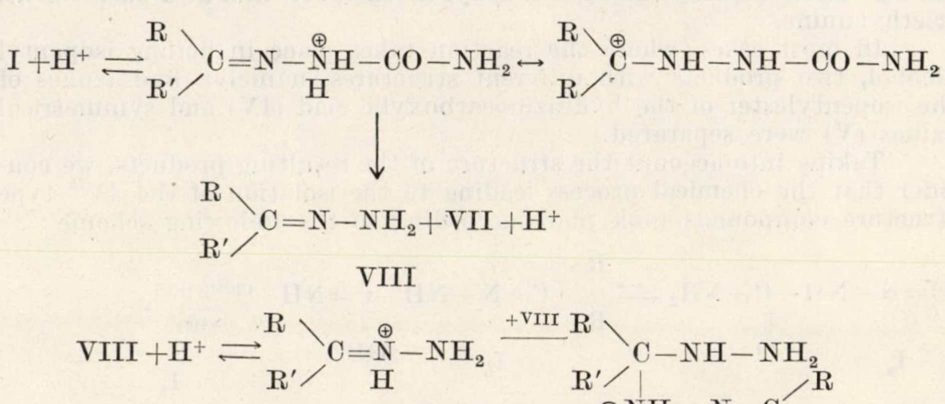
The symmetrical azines (V), which appear in the course of this reaction together with the products IV, may be built up in two ways: by the decomposition of the starting semicarbazones (I), or by the decomposition of the isopentyl 3-arylhydrazonocarboxylates (IV).

According to the data given in,[2-4] the formation of the azines from semicarbazones may take place either through the radical mecahnism (a_1), or through the ionic mechanism (a_2, a_3).

a_1. In the case of the thermal decomposition above the melting point in the absence of a solvent, the only possible mechanism of a radical type which may appears is that according to the scheme:



a_2. The process of azines formation from semicarbazones in acid catalysis is supposed to take place according to the following scheme:



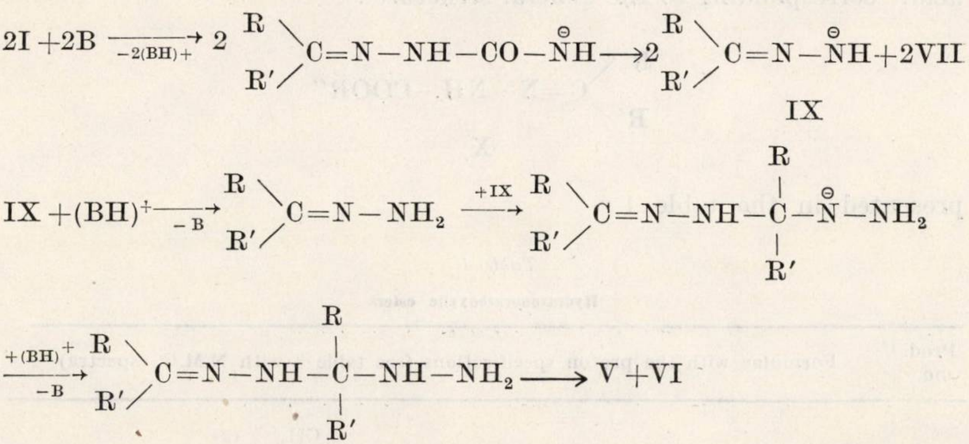
---

[2] W. Baird and F. J. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2367.

[3] W. Borsche, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 4299 (1901).

[4] H. Cajar, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **31**, 2807 (1898).

a_3. In the basic catalysis the mechanism of the reaction may be represented as follows :



In our conditions, in the presence of triethylamine, we may suppose that the formation reaction of azine (V) from semicarbazones takes place according to the mechanism a_3.

If the azines (V) were formed from the isopentylesters (IV), then the reaction should be preceded by the hydrolysis of these esters, with the formation of the respective hydrazones which, in their turn, decompose according to the same mechanism mentioned above :

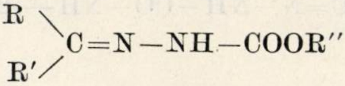
$$\mathrm{IV} + H_2O \longrightarrow \mathrm{VIII} + (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + CO_2$$

$$2\mathrm{VIII} \longrightarrow \mathrm{V} + \mathrm{VI}$$

The hydrazine (VI) was rendered evident by the acidifying of the resulted solutions, and by the treatment with aromatic aldehydes, when the corresponding azines were separated.

We tried to find whether the process of transesterification is specific to the isopentyl alcohol, or it takes place unaffected by the nature of the alcohol used as solvent. To do this, we tried the same condensations in solutions of different alcohols, as follows : methyl, n-propyl, n-hexyl, cyclohexyl and benzyl alcohols. Similar results have been obtained only for condensations in n-hexyl alcohol, when two new hydrazones of the n-hexyl hydrazinocarboxylate separated. With the other alcohols we have obtained unconvincing results ; only in the case of the benzyl alcohol (b.p. 205°) we isolated small amounts of azines. This is, probably, due to the fact that the optimum temperature for the formation of the hydrazonocarboxylic esters (IV), lies between 130−160°, a range which includes the boiling points of the isopentyl and n-hexyl alcohols. Too low boiling points do not allow the complete achievement of the process, whereas those which are too high, lead to the decomposition of the resulted products.

In general, we separated and identified five hydrazones of the isopentylester and two hydrazones of the n-hexylester of the hydrazinocarboxylic acid, corresponding to the general structure :



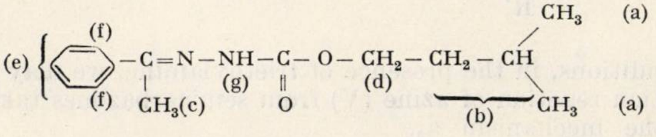
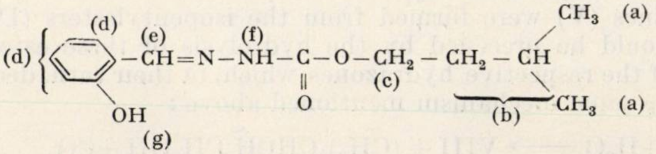
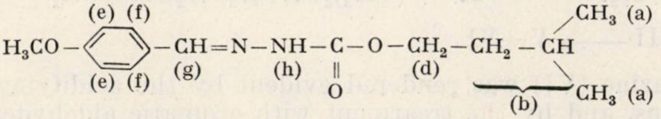
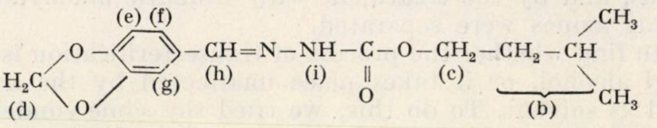
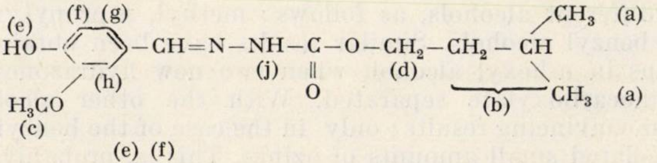
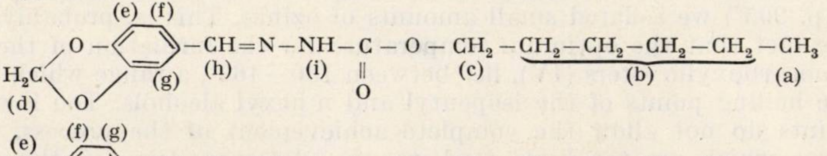
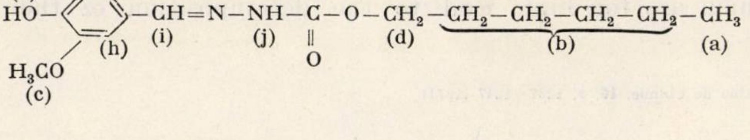
$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}N{-}NH{-}COOR''$$

X

presented in the table 1 :

Table 1

Hydrazonocarboxylic esters

Prod. no.	Formulae with the proton specifications (see table 3 with N.M.R. spectra)
X_1	
X_2	
X_3	
X_4	
X_5	
X_6	
X_7	

To ascertain the structure of these compounds, the chemical analysis of C, H, N and the molecular weight were carried out, and the IR and NMR spectra investigated.

The IR spectra were registered with a SP 200 UNICAM spectrophotometer, using the KBr pellet technique; the most importand and characteristic bands are given in table 2.

The NMR spectra were registered with a 60 MC JEOL apparatus at 20°, using as a solvent $DCCl_3$. The data are shown in table 3.

From the comparative analysis of the two types of spectra, the following conclusions may be drawn:

In the IR spectra of all compounds there is a characteristic band of the $>C{=}O$ ester group, which, depending on the composition, varies between 1695–1710 cm^{-1}, with an antisymmetrical vibration $>C{-}O{-}C<$ between 1230–1290 cm^{-1}. The ester group appears in the NMR spectrum by a coupling between two protons situated in α-ester position, with δ varying between 3.88–4.36 ppm, and two protons situated in the β-ester positions, with δ varying between 1.45–1.70 ppm.

These results, correlated with the fact that in the IR spectra of the compounds X_1-X_5 the band characteristic of the $>CH$ aliphatic group appears (λ varies between 1350–1360 cm^{-1}, its relative high intensity being explained by us through the asymmetry of this grouping), as well as multiple bands for all compounds of intensities corresponding to the branched or unbranched alkyl radicals (λ between 2850–2980 cm^{-1} and 1450–1490 cm^{-1}), show the existence of some relative great alkyl radicals. This is confirmed by the NMR spectrum, in which great number of protons at δ varying between 0.9–1.7 ppm appear. The number of these protons, for the compounds X_1, X_2, X_3, X_5, is nine and for the compound X_6 is eleven. These results confirm the process of transesterification with the alcohol used as solvent.

The existence of $>C{=}N{-}NH{-}$ group is confirmed, in the IR spectra, by the presence of the bands in the 1620–1650 cm^{-1} region, characteristic of the double $>C{=}N{-}$ bond, and also the bands in the 3200–3300 cm^{-1} region, which are characteristic of the $-NH-$ group. In NMR spectrum, hydrogen bonded by nitrogen appears at δ varying between 7.98–9.14 ppm and the proton of the $-CH{=}N-$ group appears at 7.75–8.80 ppm except the product X_1, where this proton does not exist.

The fact that at the compound X_2 the proton bonded with the nitrogen gives a signal for a field much weaker ($\delta = 9.14$ ppm), than the corresponding proton of the other compounds, proves its greater unshielding, probably, owing to a hydrogen bond between the phenolic $-OH$ and the double bonded nitrogen. The existence of this bridge is proved

Table 2

IR – spectra of the hydrazonocarboxylic esters

Prod. no.	–OH phenol.	$\diagdown C=C \diagup$ arom.	$\diagup\!\!\diagup$ CH– arom.	$\diagdown$–CH $\diagup$ aliph.	–CH$_2$– aliphatic			–CH$_2$–ether.		$\diagdown$C–O–C$\diagup$		–C=O | ester	$\diagdown$C=N– + $\diagdown$NH	–NH–	Substit. arom. ring
					sim.	antisim	deform.	sim.	deform.	ether	ester				
X$_1$	–	1 600m 1 540vs	3 040m	1 355w	2 880sh 2 860w	2 950s	1 478m 1 460m 1 450w	–	–	–	1 258sh 1 230s } vs	1710s 1695s } vs	1 620m	3 200s	775s
X$_2$	3 450vw 1 405m	1 618m 1 580m 1 558s 1 500m	3 080w	1 360m	2 890w	2 970m	1 470w 1 460sh	–	–	–	1 280s 1 255s } vs	1 710vs	1 630m	3 250s	765s
X$_3$	–	1 615s 1 520vs	3 060w 3 010m	1 350m	2 895m	2 960s	1 450m	–	–	1 040m	1 260vs	1 700vs	1 650sh	3 260s	825s 770m
X$_4$	–	1 603m 1 550s 1 505s	3 100sh	1 360w	2 890sh	2 980m	1 490sh 1 462s	2 800w	1 400m 940m	1 050s	1 280s 1 240s } vs	1 705vs	1 632w	3 320m	820m
X$_5$	3 400w 1 410m	1 600s 1 590s	3 035w	1 350w	2 890w 2 860sh } m	2 960m	1 480m 1 460m	–	–	1 060s 1 030s	1 285m 1 260s } vs	1 695vs	1 620sh	3 250m	815m
X$_6$	–	1 600w 1 550vs 1 505s	3 100w	–	2 890s	2 980s	1 490s 1 460vs	2 800m	1 400w 937s	1 040s	1 255vs	1 705vs	1 625w	3 285s	770m 725m
X$_7$	3 505m 1 407m	1 605m 1 560m 1 520s	3 000m	–	2 900m	2 980m	1 470m	–	–	1 040m	1 290sh 1 265s } vs	1 705vs	1 630sh	3 290m	820m

Table 3

NMR – spectra of the hydrazonocarboxylic esters

Prod. no.	δ ppm	Nr. prot.	Multiplicity	Jc/s	Attribute	Observations
X_1	0.95	6	doublet	6	$H_{(a)}$	
	1.6	3	multiplet	—	$H_{(b)}$	superp. sign. ($\delta = 1.25-1.82$)
	2.25	3	singlet	—	$H_{(c)}$	
	4.33	3	triplet	6.6	$H_{(d)}$	
	7.4	3	multiplet	—	$H_{(e)}$	signal between $\delta = 7.2-7.6$
	7.8	2	multiplet	—	$H_{(f)}$	signal between $\delta = 7.6-8$
	8.16	1	singlet	—	$H_{(g)}$	signal between $\delta = 8-8.3$
X_2	0.975	6	doublet	6	$H_{(a)}$	superp. signals ($\delta = 1.4-2.8$)
	1.68	3	multiplet	—	$H_{(b)}$	
	4.36	2	triplet	6.6	$H_{(c)}$	
	7.2	4	multiplet	—	$H_{(d)}$	complex multiplet ($\delta = 6.8-7.6$)
	8.8	1	singlet	—	$H_{(e)}$	
	9.14	1	multiplet	—	$H_{(f)}$	signal between $\delta = 8.8-9.4$
	11.1	1	singlet	—	$H_{(g)}$	
X_3	0,96	6	doublet	5.8	$H_{(a)}$	
	1.7	3	multiplet	—	$H_{(b)}$	superp. signals ($\delta = 1.4-2.1$)
	3.88	3	singlet	—	$H_{(c)}$	
	4.33	2	triplet	6.5	$H_{(d)}$	
	6.98	2	doublet	≈ 8	$H_{(e)}$	
	7.75	2	doublet	≈ 8	$H_{(f)}$	
	7.95	1	singlet	—	$H_{(g)}$	
	8.28	1	singlet	—	$H_{(h)}$	signal between $\delta = 8.15-8.4$
X_5	0.97	6	doublet	6	$H_{(a)}$	
	1.64	3	multiplet	—	$H_{(b)}$	superp. signals ($\delta = 1.3-1.9$)
	3.9	3	singlet	—	$H_{(c)}$	
	4.25	2	triplet	6.5	$H_{(d)}$	
	5.87	1	singlet	—	$H_{(e)}$	
	6.83	1	doublet	≈ 10	$H_{(f)}$	
	6.96	1	quadriplet	≈ 10 and 2	$H_{(g)}$	long range coupling
	7.38	1	doublet	≈ 2	$H_{(h)}$	
	7.73	1	singlet	—	$H_{(i)}$	
	7.98	1	singlet	—	$H_{(j)}$	signal between $\delta = 7.9-8.1$
X_6	0.9	3	triplet	≈ 5.8	$H_{(a)}$	
	1.45	8	multiplet	—	$H_{(b)}$	superp. signals ($\delta = 1.1-2.1$)
	4.3	2	triplet	≈ 6.5	$H_{(c)}$	
	6.02	2	singlet	—	$H_{(d)}$	
	6.85	1	doublet	≈ 9	$H_{(e)}$	
	7.12	1	quadriplet	≈ 9 and ≈ 2	$H_{(f)}$	long range coupling
	7.5	1	doublet	≈ 2	$H_{(g)}$	long range coupling
	7.92	1	singlet	—	$H_{(h)}$	
	8.2	1	singlet	—	$H_{(i)}$	signal between $\delta = 8.1-8.3$

Table 4

Analytical data of the hydrazonocarboxilic esters

Prod. no.	Name	Molecular Formula	P.M. (°C)	M.W. (Rast)		C%		H%		N%	
				calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found
X_1	Isopentyl acetophenonehydrazinecarboxilate	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	75°	248	237	67.70	67.14	8.06	8.10	11.29	11.67
X_2	Isopentyl 3-(2-hydroxybenzylidene) hydrazinecarboxylate	$C_{13}H_{18}O_3N_2$	146°	250	246	62.40	62.33	7.20	7.08	11.20	11.65
X_3	Isopentyl 3-(4-methoxybenzylidene) hydrazinecarboxylate	$C_{14}H_{20}O_3N_2$	89°	264	—	63.63	63.74	7.57	7.34	10.60	11.27
X_4	Isopentyl 3-(3,4-methylenedioxybenzylidene) hydrazinecarboxylate	$C_{14}H_{18}O_4N_2$	94°	278	275	60.43	60.43	6.49	6.78	10.08	10.64
X_5	Isopentyl 3-(3-hydroxy 4-methoxy benzylidene) hydrazinecarboxylate	$C_{14}H_{20}O_4N_2$	136°	280	—	60.00	59.55	7.14	7.23	10.00	9.64
X_6	n-Hexyl 3-(3,4-methylenedioxybenzylidene) hydrazinecarboxylate	$C_{15}H_{20}O_4N_2$	123°	292	—	61.64	60.87	6.85	6.88	9.59	10.03
X_7	n-Hexyl 3-(3-hydroxy 4-methoxy benzylidene) hydrazinecarboxylate	$C_{15}H_{22}O_4N_2$	85°	294	282	61.22	61.04	7.48	7.59	9.52	9.64

also by the fact that the phenolic proton from the same compound gives a signal for a very weak field ($\delta = 11.1$ ppm), characteristic of the hydrogen bonds, as compared to the singal given by the phenolic proton of the compound X_5 ($\delta = 5.87$ ppm), which appears in a normal field, corresponding to the lack of the hydrogen bond.

EXPERIMENTAL

The general method. A mixture of 50 ml isopentyl or n-hexyl alcohol with 0.025 mole semicarbazone, 0.05 mole monochloroacetic acid and 0.05 mole triethylamine is boiled for 30 hours with refluxing. The $ClNH_4$ formed is removed by filtering of the hot solution; cooling leads then to the separation of the insoluble azines.

After the removal of the azines the addition of a ten times greater volume of ether causes the quantitative separation of the $(C_2H_5)_3N.ClH$. Then the solvent evaporates by means of cold air flow. It remains a crystalline mass, imbibed with oil which, after repeated recrystallisations from ethanol-water and washing with a small amount of ether leads to the pure hydrazones of the hyrdrazinocarboxylic ester as colourless nacreous leaflets, colourless needles or light-yellowish powder.

In those cases where, on cooling of the initial solutions, the separation of the azines does not takes place the resulting azines separated from the residuum remained on total evaporation of the solvent, where they exist beside the hydrazonocarboxylates. The separation occurs due to the solubility difference in cold alcohol.

The characteristics of the seven new hydrazonocarboxylic esters are given in table 4 :

Seven yellow crystalline azines also separated whose characteristics are given in table 5 :

Table 5

Analytical data of the azines

Prod. no.	Name and molecular formula	M.P. (°C)	M.W. (Rast)		N %	
			calc.	found	calc.	found
V_1	Methylphenylcetazine $C_{16}H_{16}N_2$	124°	236	218	11.86	12.25
V_2	2-Hydroxybenzylideneazine $C_{14}H_{12}O_2N_2$	214°	240	231.4	11.66	11.83
V_3	4-Methoxybenzylideneazine $C_{16}H_{16}O_2N_2$	168°	268	—	10.44	10.59
V_4	3,4-Methylenedioxybenzylideneazine $C_{16}H_{14}O_4N_2$	209°	298	—	9.39	9.83
V_5	3-Hydroxy-4-Methoxybenzylideneazine $C_{16}H_{16}O_4N_2$	230°	300	—	9.33	9.77
V_6	*p*-Dimethylaminobenzylideneazine *) $C_{18}H_{22}N_4$	253°	294	—	19.04	19.43
V_7	Benzophenoneazine *) $C_{26}H_{20}N_2$	162°	360	—	7.77	8.22

*) In these two cases, no esters of the hydrazonocarboxylic acid result. In the last case, the azine separates beside a product with a still unidentified structure which has m.p. 215° and C% 55.26 55.46; H% 5.75 5.49; N% 22.30 22.57 22.74.

Thanks are due to Schaffer Leontina, Tolea Anica and Leizer Marcel who did some of the experimental work.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1247–1253 (1971)

DÉTERMINATION SPECTRALE DU HAFNIUM DANS L'OXYDE DE ZIRCONIUM

LUCREȚIA I. POPA et ELENA BEKE
Institut de Physique Atomique
B.P. 35, Bucarest, Roumanie

Reçu le 21 décembre 1970

On détermine la teneur en hafnium dans l'oxyde de zirconium, par spectrographie d'émission en arc électrique.

1. GÉNÉRALITÉS

Dans la nature, le zirconium est partout accompagné de son homologue supérieur le hafnium dont la concentration est de 1 à 2 % par rapport au zirconium.

L'obtention du zirconium de pureté nucléaire[1] implique des opérations minutieuses pour la séparation[2] des deux éléments.

Cette séparation est une exigence nucléaire liée à la section de capture pour neutrons, comme suit :

— le zirconium a $\sigma = 0{,}018 \pm 0{,}05$ barns, il est transparent pour neutrons et il est utilisé comme matériel structurel dans les réacteurs nucléaires,

— le hafnium a $\sigma = 105 \pm$ barns, il est absorbant de neutrons et il est utilisé pour les barres de contrôle et réglage.

MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DU HAFNIUM

La détermination de la teneur en hafnium dans le zirconium dans les différentes étapes technologiques de purification pose des problèmes, dû à la similitude des propriétés physiques et chimiques de ces deux éléments.

Cette similitude est attribuée à la disposition identique des électrons des deux niveaux quantiques externes des deux atomes et aux dimensions presque égales de ceux-ci (pour le zirconium : 4 s^2, 4p^6, 4 d^2, 5 s^2 et pour le hafnium : 5 s^2, 5 p^6, 5 d^2, 6 s^2).

---

[1] N. J. Farah et I. J. Jamani, *Conf. Int. Pac. Energ. Atom.*, **9**, 151 (1964).

[2] P. Pascale, « Nouveau traité de Chimie minérale », tome IX, Ed. Masson, Paris, 1963, p. 368, 439, 900.

La détermination semi-quantitative ou quantitative du hafnium dans le zirconium peut être faite par une des méthodes suivantes :

—a/ radioactivation

—b/ spectrométrie de masse

—c/ spectrographie d'émission atomique

L'étude des mises au point,[3-8] des articles [9-11] et des atlas, [12-14] nous a permis la connaissance des difficultés et les conditions pour déterminer la teneur en hafnium dans le zirconium. On remarque de la littérature de spécialité la difficulté pour établir les lignes les plus sensibles du hafnium et aussi la diversité des opinions pour citer les lignes sensibles.

Dans le présent ouvrage nous étudions la détermination du contenu du hafnium dans l'oxyde de zirconium dans le domaine de petites concentrations du hafnium, de la pureté nucléaire jusqu'à 1 % Hf, par spectrographie d'émission en arc électrique. Nous avons utilisé les lignes spectrales Hf I 3072,87 ; Hf I 2866,3 ; dans [9] on a utilisé la ligne Hf II 2861,696.

2. DONNÉES EXPÉRIMENTALES

2. a. LES FACTEURS QUI INFLUENCENT LA DÉTERMINATION

Le zirconium et le hafnium sont peu volatils : le spectre du zirconium apparaît à 2900° et celui du hafnium à 3200°.

La température élevée d'apparition du spectre optique d'émission sollicite des investigations pour trouver les conditions optimales de travail tenant compte de tous les facteurs qui participent, parmi lesquels on énumère :

1. la source spectrale ;
2. les électrodes utilisées ;
3. la nature des échantillons ;
4. les détecteurs de spectres.

2.a.1. *La source spectrale*

Parmi les sources spectrales connues pour la détermination du hafnium, l'arc électrique est le plus indiqué grâce aux avantages suivants :

—pendant le travail il n'y a pas de variations prononcées du courant ;

---

[3] C. K. Kalinin, « Atlas spectralnykh linii », Gosgeoltehizdat, Moscou, 1952 et 1959, p. 13—14.

[4] A. W. Helz et P. F. Scribner, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **38**, 439 (1947).

[5] L. H. Ahrens, « Spectrochemical Analysis », Pergamon Press, Londres, 1961, p. 88, 211.

[6] D. Bîrcă-Gălăţeanu, M. Giurgea, I. Iova, V. Sahini, A. Truţia et R. Ţiţeica, « Introducere în spectroscopia experimentală », Ed. tehnică, Bucarest, 1966, p. 95.

[7] C. Hevesy, *Chem. Rev.*, **2**, 1 (1926).

[8] C. J. Rodden, « Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials », USAEC, Washington, 1964, p. 932.

[9] V. A. Fassel et Ch. H. Anderson, *J. Opt. Soc. Amer.*, **11**, 742 (1950).

[10] V. S. Burakov et A. A. Jankovski, « Practical Handbook on Spectral Analysis », Ed. Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 147—167.

[11] C. Feldman, *Analyt. Chem.*, **21**, 1211 (1949).

[12] A. K. Rusanov, « Atlas plamenykh dugovykh iskrovykh spectrov elementov », Gosgeoltehizdat Moscou, 1958, p. 29.

[13] J. Zeidel, « Tables of spectrum lines », Technik Verlag, Berlin, 1961, p. 514.

[14] E. A. Pometum, A. H. Konshi et P. Romaikina, *Zhur. Analit. Khim.*, **24**, 522 (1969).

— dans le spectre abondent les lignes des spectres caractéristiques des atomes neutres excités ;

— il n'y a pas d'ionisation abondante de l'échantillon.

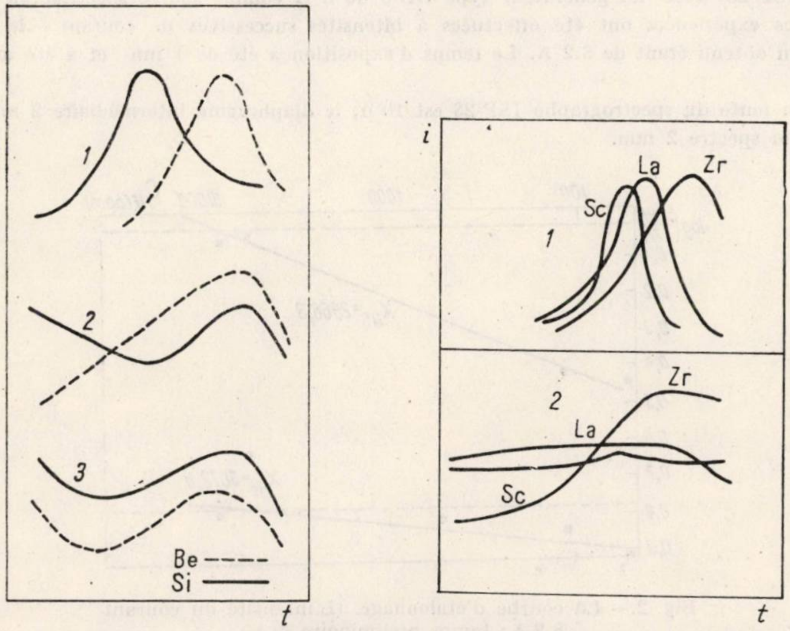


Fig. 1. — Influence de l'addition de graphite dans la matrice sur la volatilisation de la substance.
a) Be, Si. *1*, sans carbone ; *2*, deux parties carbone ; *3*, 14 parties carbone ; b) Sc, La, Zr. *1*, sans carbone ; *2*, deux parties carbone.

2.a.2. *Les électrodes utilisées*

La précision des déterminations spectrographiques est influencée par :

— a) la nature du matériel des électrodes ; les meilleurs résultats ont été obtenus avec les substances inorganiques (non-conducteurs) pressées sous forme de baguettes contenant l'élément pour analyse[9] ;

— b) la porosité du cratère de l'électrode[11] ;

— c) la forme et les dimensions de l'électrode.

2.a.3. *La nature des échantillons pour analyse*

L'aspect et l'intensité des lignes du spectre obtenu sont directement liés à la nature, aux propriétés physiques de la substance de base (la matrice) et aussi à l'état chimique (oxyde, azotate, sulfate, etc.).

Les oxydes sont des substances dont la volatilisation est difficile et dans ce cas on utilise les poudres-tampon (avec potentiel d'ionisation bas). A l'aide des ces substances tampon on a obtenu une température basse et en même temps constante.

Le graphite est la substance tampon la plus utilisée.

Dans la fig. 1*a*, *b*, on indique l'influence du graphite sur la volatilisation des éléments : Be, Si, Sc, La, Zr.

2. b. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'appareillage utilisé. Pour le premier groupe d'expériences, nous avons utilisé le spectrographe ISP-28 avec un générateur type DB-6 de 8 A comme source spectrale en arc c.a. Les expériences ont été effectuées à intensités successives de courant — le courant maximum obtenu étant de 8,2 A. Le temps d'exposition a été de 1 mn et a été augmenté à 3 mn.

La fente du spectrographe ISP-28 est 10 μ, le diaphragme intermédiaire 2 mm, et la largeur du spectre 2 mm.

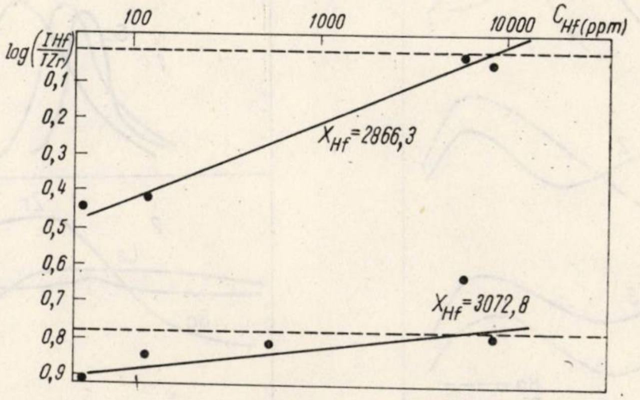


Fig. 2.— La courbe d'étalonnage. (L'intensité du courant 8,2 A ; temps préliminaire 30 s.)

Le deuxième groupe d'expériences a été réalisé au spectrographe Q-24 avec générateur de type ABR-3 de 15 A c.a. Le temps d'exposition a été de 1—3 mn pour chaque échantillon. La fente du spectrographe : 5μ, le diaphragme intermédiaire : 2 mm et la largeur du spectre : 1 mm.

Dans tous les cas nous avons utilisé les plaques de type Agfa UV et Gevaert 23 D.50.

Les échantillons ont été les étalons d'oxyde de zirconium avec 52 ppm Hf ; 105 ppm Hf ; 523 ppm Hf ; 5872 Hf ; 8832 ppm Hf et l'échantillon d'oxyde de zirconium avec le contenu inconnu du hafnium (fig. 2).

Les lignes qui ont été présentées dans tous les spectres sont : Hf I 3072,87 et I 2866,3 et Zr II 3086,46 ; Zr II 2859,6 ; les autres lignes ont été plus intenses et nous ne pouvons pas les choisir.

Le procédé utilisé a été la comparaison des lignes de zirconium et de hafnium du même spectre, choisissant le plus possible les lignes avec caractéristiques similaires et on a déterminé le rapport des intensités des lignes. On a choisi les paires des lignes analytiques les plus voisines pour éviter les effets de non-uniformité d'émulsion sur la plaque.

Les données expérimentales ont été obtenues avec la poussière tampon dont la teneur est : 25 % graphite spectral, 25 % ClNa de pureté spectrale et l'oxyde de zirconium 50 %, et aussi un autre groupe d'expériences avec 60 % graphite spectral 4 % NaCl spectral, et 36 % oxyde de zirconium (fig. 2). Le mélange a été homogénéisé et broyé pendant 10—15 minutes avec de l'alcool éthylique.

Le graphite a été introduit pour uniformiser la volatilisation du zirconium et du hafnium pendant la combustion, tandis que le NaCl pour faire décroêtre la température de combustion du Hf et Zr en arc et pour l'apparition plus favorable des lignes de Hf.

La teneur optimale de KCl, NaCl est de 10 % (fig. 3) et l'augmentation au-dessus de cette valeur n'influence pas positivement le noircissement (même il descend).

Dans toutes les expériences on a utilisé les électrodes de graphite spectral pur (Elektrokarbon, Topolcany Tchécoslovaquie) de la géométrie présentée dans la fig. 4 *a*, *b*, *c*, *d*.

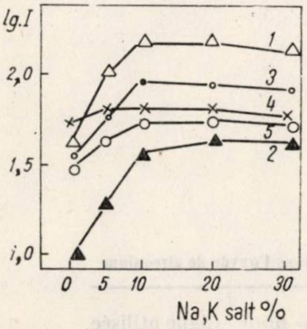


Fig. 3. — Influence de la concentration de Na et K sur l'intensité des lignes du hafnium.
1, Zr; *2*, Hf; *3*, Ta; *4*, Ge; *5*, Nb.

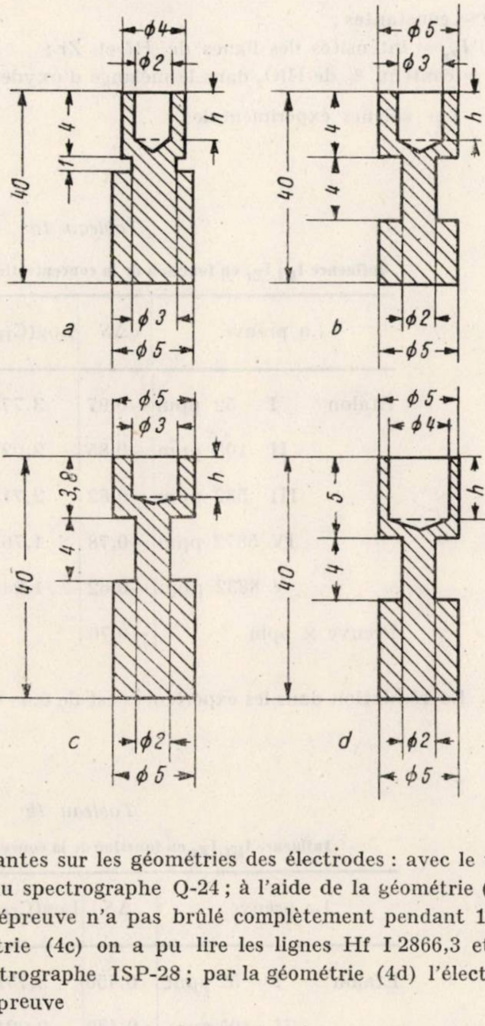


Fig. 4. — Electrodes spectrales utilisées dans les expériences.
a) ∅ = 2 mm; h = 3 mm; *b*, ∅ = 3 mm; h = 3 mm; *c*, ∅ = 3 mm; h = 2,8 mm; *d*, ∅ = 4 mm; h = 4 mm.

Nous précisons les remarques suivantes sur les géométries des électrodes : avec le type (4a) on a pu lire la ligne Hf I 3072, 87 au spectrographe Q-24 ; à l'aide de la géométrie (4 b) on a pu lire la ligne Hf I 2866,3, mais l'épreuve n'a pas brûlé complètement pendant 1 mn au spectrographe ISP-28. Par la géométrie (4c) on a pu lire les lignes Hf I 2866,3 et Hf I 3072,87 toujours pendant 1 mn au spectrographe ISP-28 ; par la géométrie (4d) l'électrode se consume avant la combustion de l'épreuve

On a mesuré les noircissements S et on a calculé les différences ΔS, correspondant aux rapports d'intensités et respectivement aux rapports des concentrations.

On a fait la moyenne des valeurs en concordance avec la relation :

$$\Delta S = (S_{\mathrm{Hf}} - S_{\mathrm{Fond}} - S_{\mathrm{Zr}}) = \frac{\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \ldots + \Delta S_n}{n}$$

On a tracé la courbe de dosage (fig. 2).

$$\log \frac{I_{\mathrm{Hf}}}{I_{\mathrm{Zr}}} = a + b \ \lg \ C_{\mathrm{Hf}}$$

a, b = constantes ;
I_{Hf}, I_{Zr} = intensités des lignes de Hf et Zr ;
C_{Hf} = contenu % de HfO_2 dans le mélange d'oxydes.

Les valeurs expérimentales

Tableau 1a

Influence $I_{\mathrm{Hf}}/I_{\mathrm{Zr}}$ en fonction de la concentration de Hf dans l'oxyde de zirconium

La preuve	ΔS	Log(C_{Hf} %)	C_{Hf} ppm	Ligne utilisée
Etalon I 52 ppm	−0,97	3,778		Hf = 3072,5 et Zr=3086,5
II 105 ppm	−0,85	2,021		
III 532 ppm	−0,82	2,718		
IV 5872 ppm	−0,78	1,768		
V 8832 ppm	−0,62	1,946		
Preuve × ppm	−0,76		9 000	

La résolution dans les expériences est de 0,4 − 1 Å

Tableau 1b

Influence $I_{\mathrm{Hf}}/I_{\mathrm{Zr}}$ en fonction de la concentration de Hf dans le ZrO_2

La preuve	ΔS	Log(C_{Hf} %)	C_{Hf}ppm	Ligne utilisée
Etalon I 52 ppm	0,450	3,778		Hf=2876,3 Zr = 2859,6
II 105 ppm	−0,430	2,021		
III 5872 ppm	−0,08	1,768		
IV 8832 ppm	−0,07	1,946		
Preuve ppm	−0,039		10.000	

Le nombre des lignes de Hf se réduit dans les échantillons de ZrO_2 en même temps que la teneur en Hf, ainsi qu'il résulte du tableau 2.

Les données présentées dans le tabl. 2 ont été réalisées à 8,2 A en arc (choisissant trois lignes).

Tableau 2

Nombre de lignes du hafnium fonction de la concentration du hafnium dans les preuves étudiées

N°	La preuve	Lignes (A°)
1	Preuve 10 000 ppm Hf	2861,7 2866,4 3072,9
2	Etalon 8832 ppm Hf	2861,7 2866,4 3072,9
3	Etalon 5872 ppm Hf	2861,7 2866,4 3072,9
4	Etalon 533 ppm Hf	2866,4 3072,9 Faible intensité
5	Etalon 105 ppm Hf	2866,4 3072,9 Très faible intensité
6	Etalon 52 ppm Hf	3072,9

3. CONCLUSIONS

Dans notre laboratoire nous avons expérimenté et précisé la méthode pour la détermination de la teneur en hafnium dans l'oxyde de zirconium, par spectrographie d'émission en arc électrique dans le domaine des petites concentrations du hafnium ; on a utilisé la méthode de ces trois étalons.

Les lignes utilisées ont été : Hf I 3072, 87 ; Hf II 2866,3 ; Zr II 3086,46 et Zr II 2859,6.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1247–1253 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *8*, 1255–1268 (1971

EQUATION OF THE MINIMUM FLUIDIZATION RATE IN CONDITIONS OF VIBRATION

GH. I. JINESCU
Polytechnic Institute Bucharest
Department of Procedures and Apparatuses
str. Polizu 1, Bucharest, Romania

Received March 23, 1971

The incipient fluidization of the bed in conditions of vibration takes place at much smaller gas flows than the fluidization without vibration. This paper presents the influence of vertical vibrations on the minimum fluidization rate. The experimental data indicate its decrease with the increase of the vibrating acceleration. On the basis of a physical model of fluidization in conditions of vibration, an equation for the calculation of the minimum fluidization rate in conditions of vibration is obtained. The equation points out the dependence of the minimum fluidization rate on vibration parameters and on the characteristics of solid particles.

The utilization, with good results, of vibrations for various processes in the chemical industry, for instance the drying of sugar powder on vibrating surfaces, [1] calcination of technical sodium bicarbonate[2] or the catalytic oxidation of propene to acrolein,[3] proves that the action of vibration is a new qualitative factor influencing the properties of beds of dispersed solid particles.

The main shortcoming of this technique is the fact that the positive effect of the utilization of vibrations in transfer processes appears at high values of vibrating parameters, depending on the characteristics of solid particles.

It is also known that the utilization of the fluidized bed is limited to the rate range between the minimum fluidization rate and the particle carrying rate in the bed, with the shortcoming of structural non-homogeneity (in gas fluidization), which, in industrial fluidization conditions, decreases the productivity of processes.

The application of vertical vibrations to gas-fluidized beds aimed at combining the advantages of the two techniques, in order to obtain fluidized states with a more homogeneous structure, and less dependent on the gas rate.[4-12]

---

[1] S. F. Jigalov, "Protsessy i aparaty sveklosaharnovo proizvodstva", Pishchepromizdat, Moscow, 1958, chap. IV.

[2] E. M. Mitkevici, *Zhur. priklad. Khim.*, **33**, 1263 (1960).

[3] O. V. Isaev, L. A. Ruslanova, V. A. Chilenov, L. Ia. Margolis and N. V. Mihailov, *Khim. Prom.*, **1965**, 471.

The rate of the fluidization agent is the quantity which influences directly the fluidization, the characteristic phenomena of the fluidized state depending on its values, with various aspects of the bed structure. Martin and Andrien,[13] Kremers,[14] Ruckenstein and Teoreanu,[15] and the synthesis studies[16-18] established that the increase of the fluidized gas rate enhances the size of the structural non-homogeneities of the bed. The different aspects of the structure of the fluidized bed depending on the increase of the gas rate are considerably influenced by the size of bed particles, due to the force between particles.

For the processes taking place in fluidized bed, in conditions of vibrations, it is important to know the conditions favouring the incipient fluidization of the bed.

During fluidization, the vertical vibrations increase the number of the parameters on which the minimum fluidization rate is dependent, thus accentuating the experimental and calculation difficulties.

The literature does not offer a correlation of the minimum fluidization rate to the vibrating parameters, or theoretical deductions of the calculation equation, taking into account the additional forces in the vibrating system.

This paper presents a theoretical equation for the calculation of the minimum fluidization rate under conditions of vibrations, and its verification with the experimental data.

1. INFLUENCE OF VIBRATION ON THE MINIMUM FLUIDIZATION RATE

The decrease of the minimum fluidization rate in conditions of vibrations, u_{mv}, was discussed in some previous papers[8, 10-12] as well as by Chilenov and Mikhailov,[19-21] Trofimov and coworkers.[9]

---

[4] S. BRETSZNAJDER, L. LÉSNIEWICZ and M. JASZCZAK, *Chem. Stos*, **1958**, 259.

[5] S. BRETSZNAJDER, L. LÉSNIEWICZ and M. JASZCZAK-SKORUPSKA, *Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim.*, **7**, 573 (1959).

[6] S. BRETSZNAJDER and M. IASHCHIK, *Khim. Prom.*, **1963**, 211.

[7] T. M. REED and M. R. FENSKE, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 275 (1955).

[8] Em. A. BRATU, GH. I. JINESCU and E. RUCKENSTEIN, "Vibrated fluidized bed", Communication at the Congress of the fluidization, Warsaw, 1964.

[9] I. V. TROFIMOV, K. A. ANDRIANOV, M. A. ESTRINA and G. A. ZILLBERG, *Khim. Prom.*, **1965**, 468.

[10] EM. A. BRATU and GH. I. JINESCU, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **17**, 699 (1969).

[11] EM. A. BRATU and GH. I. JINESCU, *Rev. Chim., București*, **20**, 547 (1969).

[12] GH. JINESCU, "Doctoral thesis", Bucharest, 1970.

[13] J. MARTIN and R. ANDRIEU, "Journée de fluidisation", Paris, 1956, 59.

[14] H. KREMERS, *Chem. Eng. Sci.*, **1**, 35 (1951).

[15] E. RUCKENSTEIN and I. TEOREANU, *Bul. Inst. Polit. București*, **21**, 125 (1959).

[16] P. REBOUX, "Phénomènes de fluidisation", Association Française de Fluidisation, Paris, 1954, p. 154.

[17] M. LEVA, "Fluidisation", McGraw-Hill, London, 1959, chap. I.

[18] I. M. RAZUMOV, Psevdoozhizhenye i pneumaticheskii transport sypuchikh materialov, Izd. Khimia, Moscow, 1964, chap. I.

[19] V. A. CHILENOV and N. V. MIHAILOV, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **154**, 703 (1964).

[20] V. A. CHILENOV and N. V. MIKHAILOV, *Zhur. fiz. Khim.*, **39**, 473 (1965).

[21] V. A. CHILENOV and N. V. MIKHAILOV, *Inj. fiz. Zhur.*, **11**, 196 (1965).

Systematic experimental informations on the variation of the minimum fluidization rate, u_{mv}, for solid particles beds differing by the nature of the particles, diameter d_p, density ρ_p, form factor φ_p and electrostatic effect, from the vibration parameters (frequency ν, amplitude a), are given in papers.[10-12] A detailed description of the experimental installation, of the experimental process, as well as the properties of the solid particles used, are comprised in these papers.[10-12]

The experimental value of u_{mv} is obtained from the variation curves of the gas pression drop in the bed, and by visual observation of the bed.

From the experimental determinations performed on solid particles beds with different properties, the following were found :

a. When fluidization in conditions of vibrations is considered, the fluidization begins at first at the basis of the bed, and afterwards in the whole bed, contrary to the non-vibrating fluidization, when the fluidization begins from the top. This fact is explained by the participation of the force generated by vibration to the bed particles, to the creation of the fluidized state.

b. The minimum fluidization rate, u_{mv}, under vibration, is all the time smaller than the minimum fluidization rate, u_m, in non-vibrating conditions.[11]

c. The decrease of the minimum fluidization rate under vibrations is larger in beds of larger particles than in beds of smaller particles, in the same material. This difference of behaviour is explained by the presence of inter-particle forces, which is larger in the beds with smaller particles.

d. In the case of polystyrene beds, where the electrostatic inter-particle forces are larger as compared to the marble or silica gel beds of the same particle size, the effect of vibrations in reducing the minimum fluidization rate is smaller. In these beds, the diameter of the polystyrene particles does not influence considerably the total value of inter-particle forces, therefore for the granulometries studied, very close u_{mv}/u_m values will be obtained. In both cases, a part of the energies creating the fluidized state (the vibration energy and the gas pression energy) is consumed to overcome the inter-particle forces.

2. THE PHYSICAL MODEL OF FLUIDIZATION IN CONDITIONS OF VIBRATION

A solid particles bed sustained by a vibrating surface with sinusoidal alternating movements behaves differently according to the ratio between the vibrating acceleration, $a\omega^2 \cos\omega\tau$, the surface movement and the gravitational acceleration, g.

In the case of vibrating accelerations smaller or equal to the gravitational acceleration, $a\omega^2 \leqslant g$, the solid particles move at the same time with the sustaining surface, the bed is still.

For vibrating accelerations a little larger than the gravitational acceleration, $a\omega^2 > g$, the motion of the solid particles and of the vibrating surface in time is plotted in fig. 1 (type I motion : the solid particle accompanies partly the vibrating surface). The solid particles rise initially at the same time with the surface; while returning to point B, at the height h_1, when the rate of the vibrating surface becomes larger than the drop rate of the solid particles in gravitational field, the particles unloose and fall down to the height h_2 (point D), where they knock the surface mounting on the direction CE. According to the amount of motion received when knocking the surface, the particles travel a larger distance (DFE) or a

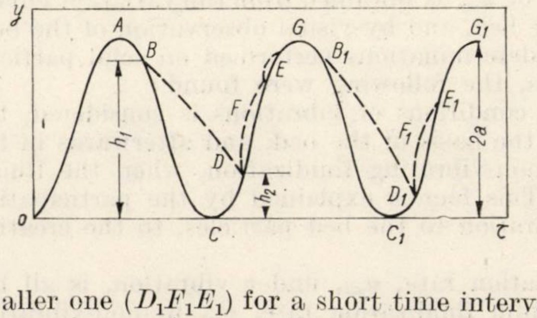


Fig. 1. — Kinematics of the shift of the vibrated surface (—) and of solid particles (— — —) for shift of type I.

smaller one ($D_1F_1E_1$) for a short time interval, $\Delta\tau$, then fall on the vibrating surface and repeat the movement, or travel together to point G. A new unloosing follows in B_1, and so on. This intermediate state has no practical interest.

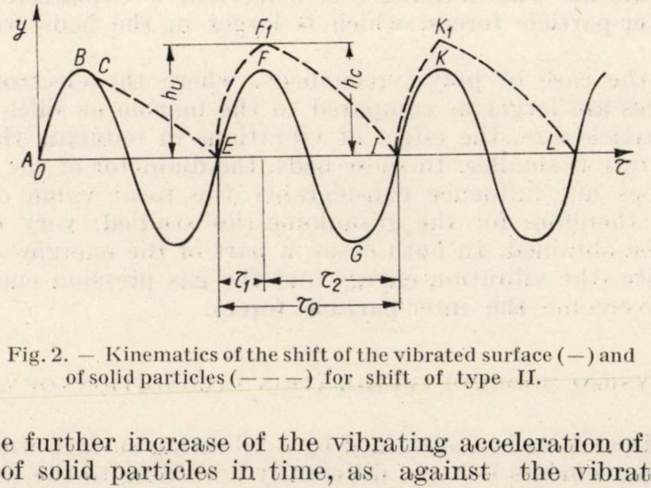


Fig. 2. — Kinematics of the shift of the vibrated surface (—) and of solid particles (— — —) for shift of type II.

For the further increase of the vibrating acceleration of the surface, the motion of solid particles in time, as against the vibrating surface, is plotted in fig. 2 (type II motion : the solid particle does not accompany the vibrating surface). The solid particles will rise initially with the vibrated surface (direction ABC). After unloosing in point C, the particles will travel on the direction CE, while the surface has a harmonic motion, observed on the direction CDE. In point E, the particles knock the vibrating surface, and owing to the impulse received, travel along the direction EF_1, then fall in the direction F_1I under the action of gravitation. In point I, the collision is repeated, and so on. In this situation, the solid particles have a continuous motion, and the bed has similar properties to the fluidized bed, as the solid material practically does not travel any more with the vibrating surface.

This state was experimented and named "vibro-boiling state" by Chilenov and Mihailov,[19] but without kinematic evidence.

The main disadvantage in using this effect of vibrations on the solid particles bed is the high consumption of energy for industrial granulometries of the bed.

When using the vertical vibrations simultaneously with the flow of the fluidized gas, the movement of solid particles is modified in accordance with the ratio of forces F_p and F_v, exerted by the gas, respectively by the vibration on the bed. The presence of gas makes possible a movement of solid particles according to type II (fig. 2), for vibration accelerations which determine the particle shift of type I (fig. 1). Thus Chilenov and Mihailov[19-21] obtained vibro-boiling states for quartz sand strata d_p (0.165–0.355 mm), for ratios $a\omega^2/g$ of order 20, while in conditions of gas flow we obtained fluidized states at ratios $1.3 < a\omega^2/g < 9.81$, and at gas rates smaller than the minimum fluidization rate in non-vibrating bed.

3. THEORETICAL EQUATION OF THE MINIMUM FLUIDIZATION RATE IN CONDITIONS OF VIBRATION

The ascending movement of the solid particle takes place under the influence of percussion P, of vibration, of force F_p' exerted by gas on the solid particle, and of the gravitation force, G_p. The fall of the solid particle takes place under the influence of forces G_p and F_p'.

The rise time of the solid particle will be denoted by τ_1, and the descending time by τ_2. From figure 2, the variation of the distance covered in time by the vibrating surface and by the solid material during a period τ_0 of the oscillating movement is retained. In point E, after the collision of the solid material with the vibrating surface, the fundamental equation of impulse variation and the percussion corresponding to the time interval considered may be written[22]:

$$\overline{I}_1 - \overline{I}_0 = \overline{P} \tag{1}$$

or

$$m\,\overline{v}_{p1} - m\,\overline{v}_{p0} = P \tag{2}$$

where:

$\overline{v}_{p1}$ = particle velocity after collision with the vibrating surface,
$\overline{v}_{p0}$ = particle velocity before collision with the vibrating surface,
$\overline{I}$ = $m\overline{v}_p$-impulse.

For the ensemble vibrating surface — solid particles, the total impulse before collision is:

$$\overline{I}_0 = \sum_{i=1}^{N} m_i\,\overline{v}_{p0} + M\,\overline{V}_0 \tag{3}$$

[22] V. Vîlcovici, St. Bălan and R. Voinea, "Mecanica teoretică", Ed. Tehnică, Bucharest, 1968, p. 769.

and the total impulse $\bar{I}_1$ after collision :

$$\bar{I}_1 = \sum_{i=1}^{N} m_i \, \bar{v}_{p1} + M \, \bar{V}_1 \tag{4}$$

where :

$\bar{V}_0 \, (\bar{V}_1)$ is the rate of the vibrating surface before (after) collision, M is the mass of the vibrating surface.

Taking into account only the percussions occurring between the vibrating surface and the solid particles, equal and directly opposed, it follows :

$$\sum_{i=1}^{N} m_i \, \bar{v}_{p0} + M \, \bar{V}_0 = \sum_{i=1}^{N} m_i \, \bar{v}_{p1} + M \, \bar{V}_1 \tag{5}$$

The equation between the velocities of colliding elements :

$$k = \frac{\bar{V}_1 - \bar{v}_{p1}}{\bar{v}_{p0} - \bar{V}_0} \tag{6}$$

where k is the elasticity coefficient at collision ($k = 1$ for elastic collision, $k = 0$ for collision of plastic bodies, and $0 < k < 1$ for collision of natural bodies).

If $V_0 \simeq V_1$, the vibrating movement of the column not being damped, from equations 5 and 6 it follows :

$$\bar{v}_{p1} = \bar{v}_{p0} - (\bar{v}_{p0} - \bar{V}_0)\,(1 + k) = \bar{V}_0\,(1 + k) - k\,\bar{v}_{p0} \tag{7}$$

The scalar equation corresponding to the projection of relation (7) is the following :

$$v_{p1} = V_0\,(1 + k) - k\,v_{p0} \tag{8}$$

In order to obtain a uniform fluidization and a constant impact energy received from the vibrating surface, let us consider the particle height h_u after collision with the vibrating surface equal to the descending height h_c of particles :

$$h_u = h_c \tag{9}$$

The rising height h_u of particles after collision with the vibrating surface is obtained from the equilibrium equation of forces acting upon solid particles.

The motion equation of a solid particle, taken in a particle ensemble, in the case of vertical unidimensional motion and neglecting the inter-particle forces, is the following :

$$\frac{\pi d_p^3}{6}\,\rho_p\,\frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}\tau} = F'_p - \frac{\pi d_p^3}{6}\,(\rho_p - \rho_f)\,g \tag{10}$$

By comparing our experimental data for the minimum fluidization rate with the results obtained by calculation, using he equations established by Lewis and coworkers [23]:

$$u_m = \frac{1}{200}\,\frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon}\,\varphi_p^2\,\frac{d_p^2\,\rho_p\,g}{\eta} \qquad (11$$

by Leva and coworkers [24]:

$$u_m = 5.05\ d_p^{1.8824}\ \frac{(\gamma_p-\gamma_f)^{0.9412}}{\gamma_f^{0.0588}\ \eta^{0.8824}} \qquad (12)$$

and by Rowe [25]:

$$u_m = 0.00081\,(\rho_p-\rho_f)\,g\ d_p^2/\eta \qquad (13)$$

valid for flow ranges of the fluid characterized by small Re numbers, the results plotted in fig. 3 were obtained.

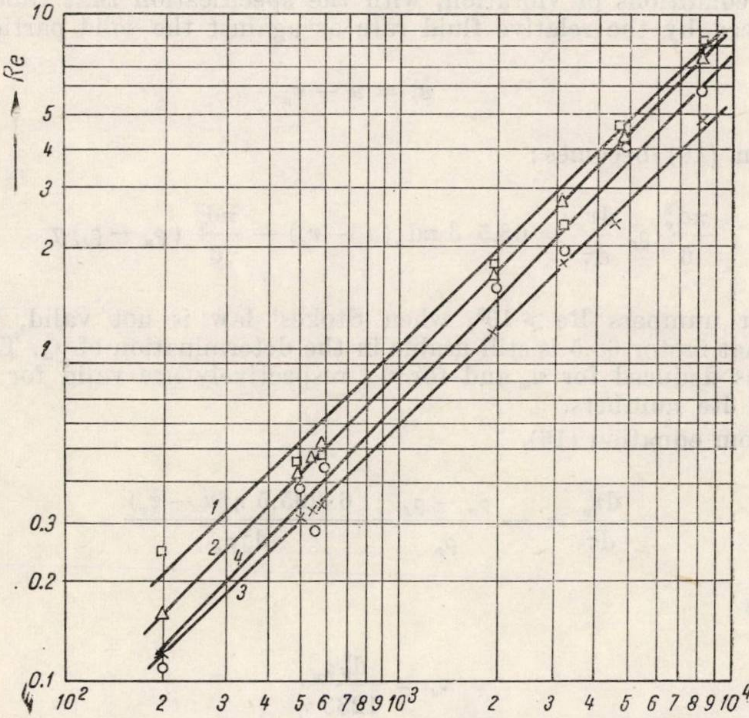


Fig. 3. — Variation of Re—Ar at minimum fluidization.
1. Lewis and coworkers[23]; 2. Leva and coworkers [24]; 3. Rowe [25]; 4. Our own experimental data.

---

[23] W. K. Lewis, E. R. Gilliland and W. C. Bauer, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1104 (1949).

[24] M. Leva, S. Takashi and C. Wen, *Génie chim.*, **75**, 33 (1956).

[25] P. N. Rowe, *Trans. Inst. Chem. Engineers*, **39**, 175 (1961).

The data obtained by calculation with the above equations (11—13) and our own data have maximum errors of 30%, which can be considered acceptable, as against the average value of u_m, in the value range of the Archimedes number under study.

For the range characterized by small values of the Archimedes number, the agreement of our experimental results with the values obtained by equations (12—13) can be evidenced. Equation (13) was established by Rowe [25] by determining experimentally the force exerted by the fluid upon a particle from a multitude of particles.

This agreement allows the utilization of the equation of force exerted by the fluid upon a particle from an ensemble of particles, determined by Rowe [25]:

$$F'_p = 68.5 \cdot 3\,\pi u\,\mathrm{d}_p \tag{14}$$

in obtaining the equation for the calculation of the minimum fluidization rate in conditions of vibration, with the specification that fluid rate u is replaced by the relative fluid rate as against the solid particle:

$$u_r = u - v_p \tag{15}$$

Equation (10) becomes:

$$\frac{\pi \mathrm{d}_p^3}{6}\rho_p\frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}\tau} = 68.5 \cdot 3\,\pi \mathrm{d}_p(u - v_p) - \frac{\pi \mathrm{d}_p^3}{6}(\rho_p - \rho_f)\,g \tag{16}$$

For numbers $\mathrm{Re} > 10^3$, when Stokes' law is not valid, Rowe [25] found that factor 68.5 is still usable in the determination of u_m. Thus, the equations deduced for u_m and for u_{mv} respectively are valid for a large range of Re numbers.

From equation (16),

$$\frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_p} + \frac{6 \cdot 205.5\,\eta\,(u - v_p)}{\mathrm{d}_p^2\,\rho_p} \tag{17}$$

We note

$$\tau_a = \frac{\mathrm{d}_p^2\,\rho_p}{1233\,\eta}$$

By integrating equation (17) between zero and τ_1, the time interval corresponding to a variation of the particle rate between v_{p1}, from equation (8), and zero, it results:

$$\tau_1 = \tau_a \ln\left(1 - \frac{v_{p1}}{u - g\,\tau_a}\right) \tag{18}$$

The rise height, h_u (fig. 2) is given by equation :

$$h_u = \int v_p \, \mathrm{d}\tau$$

By replacing $\mathrm{d}\tau$ from equation (17) and by integrating in the range v_{p1} and zero, it results :

$$h_u = \int_{v_{p1}}^{0} \frac{v_p \, \mathrm{d}v_p}{\dfrac{u - v_p}{\tau_a} - g} = \tau_a \left[v_{p1} + (u - g\tau_a) \ln \frac{u - g\tau_a - v_{p1}}{u - g\tau_a} \right] \tag{19}$$

Considering equation of τ_1 (18), h_u becomes :

$$h_u = \tau_a \left[v_{p1} + (u - g\,\tau_a) \frac{\tau_1}{\tau_a} \right] \tag{20}$$

From the height h_u, the solid particle falls until the collision with he vibrating surface. In this case, the equation of the movement is the ollowing :

$$\frac{\pi \mathrm{d}_p^3}{6} \rho_p \frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\pi \mathrm{d}_p^3}{6} (\rho_p - \rho_f)\, g - F'_p \tag{21}$$

By replacing F'_p with the equation of Rowe, (14), where

$$u_r = u + v_p \tag{22}$$

equation (21) may be written as follows :

$$\frac{\mathrm{d}v_p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_p} g - \frac{6 \times 68.5 \times 3\eta\,(u + v_p)}{\mathrm{d}_p^2 \rho_p} \tag{23}$$

By integrating equation (23) between zero and τ_2, the time interval equivalent to a variation of the particle rate between zero and v_{p0}, it results :

$$\tau_2 = \tau_a \ln \frac{1}{1 - \dfrac{v_{p0}}{g\,\tau_a - u}} \tag{24}$$

The particle fall height, h_c (fig. 2), is given by the following equation, by a reasoning similar to the obtaining of h_u :

$$h_c = \frac{1}{g} \int_0^{v_{p0}} \frac{v_p \, \mathrm{d}v_p}{1 - \dfrac{u + v_p}{g\,\tau_a}} \tag{25}$$

By integrating equation (25) between zero and v_{p0}, and taking into consideration the equation of τ_2 (24), the value of h_c is obtained:

$$h_c = \tau_a \left[(g\,\tau_a - u)\,\frac{\tau_2}{\tau_a} - v_{p0} \right] \tag{26}$$

For a uniform fluidization, it is necessary that

$$h_u = h_c$$

or

$$v_{p1} + (u - g\tau_a)\frac{\tau_1}{\tau_a} = (g\,\tau_a - u)\,\frac{\tau_2}{\tau_a} - v_{p0}$$

where

$$(g\tau_a - u)\,\frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_a} - v_{p0} - v_{p1} = 0 \tag{27}$$

In equation (27),

$$\tau_1 + \tau_2 = j\tau_0 \tag{28}$$

where j is a whole number,

$$v_{p1} = V_0\,(1 + k) - k\,v_{p0}$$

As $k < 1$ and $v_{p0} \ll V_0$,

$$v_{p1} = V_0\,(1 + k) = (1 + k)\,a\omega\,\cos\omega\tau$$

From equations (27) and (28), it results:

$$(g\tau_a - u)\frac{j\,\tau_0}{\tau_a} - (1 + k)\;a\omega\;\cos\omega\tau = 0 \tag{29}$$

In order to obtain a maximum impact energy, the collision must take place when the rate of the vibrating surface is maximum:

$$\begin{aligned} V &= a\omega\,\cos\omega\tau \qquad \cos\omega\tau = 1 \qquad \tau = \frac{2\pi}{\omega} \\ V &= V_{\max} = a\omega \end{aligned} \tag{30}$$

From equations (29) and (30), and from the equation of period $\tau_0 = \frac{2\pi}{\omega}$, it results:

$$u = g\tau_a - \frac{(1 + k)}{j\,2\pi}\,a\omega^2\tau_a = g\,\tau_a\left[1 - \frac{1 + k}{j\,2\pi}\,\frac{a\omega^2}{g}\right] \tag{31}$$

As the product $g\tau_a$ is identical to the equation of the minimum fluidization rate in non-vibrating conditions, u_m, given by Rowe (13), it may be written :

$$u_{mv} = u_m \left[1 - \frac{1+k}{2\pi j} \frac{a\omega^2}{g}\right] \tag{32}$$

4. DISCUSSION

For a solid particle with a relatively high modulus of elasticity, k is close to the unit.

For an ensemble of particles of the same material, occupying a constant volume, k becomes dependent on the diameter of the particles. It tends to values close to zero ($k = 0$, a perfectly plastic collision) as the diameter of particles becomes smaller ; the larger the particle number in the considered volume, the closer to the plastic collision is the collision within the particle mass, owing to the transmission of the impact from the vibrating surface to the first layer of particles, from the first to the second, and so on. The decrease of the percution force on the height of the bed, owing to the losses caused by the transmission of the impulse from a particle stratum to the next one, explains also the observation that in conditions of vibrations the fluidization begins at the base of the bed.

From equation (32), the ratio of minimum fluidization rates in vibrating and non-vibrating conditions, for $j = 1$, is the following :

$$\frac{u_{mv}}{u_m} = 1 - \frac{1+k}{2\pi} \frac{a\omega^2}{g} \tag{33}$$

The limit curves of the range comprising the values of the ratios u_{mv}/u_m are given by the equations :

$$\begin{aligned} \frac{u_{mv}}{u_m} &= 1 - \frac{1}{2\pi} \frac{a\omega^2}{g} \qquad \text{for } k = 0 \\ \frac{u_{mv}}{u_m} &= 1 - \frac{1}{\pi} \frac{a\omega^2}{g} \qquad \text{for } k = 1 \end{aligned} \tag{34}$$

From fig. 4 it can be seen that the experimental values for u_{mv}/u_m at ratios $a\omega^2/g < 4 \div 5$ (Table 1) are comprised between the theoretical limit curves (34). This means that the value of the elasticity coefficient k at collision corresponds to the range $0-1$, as function of the nature of the material, of the dimensions of solid particles, and of the inter-particle forces (friction, electrostatic forces, and so on).

The values of factor $j = \frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_0}$ representing the ratio between the sum of ascent and descent times of the particle, and the period of the oscillating movement, depends on the ratio $a\omega^2/g$, equal to whole and small numbers 1, 2, 3,...

Factor j has values higher than 1 for $4 \div 5 < a\omega^2/g < 10$, for the reduction of τ_0 with the increase of $a\omega^2$, and probably of the influence of the falling rate of solid particles, neglected in former deductions. This is verified by the experimental data for u_{mv}/u_m in the range $4 \div 5 <$

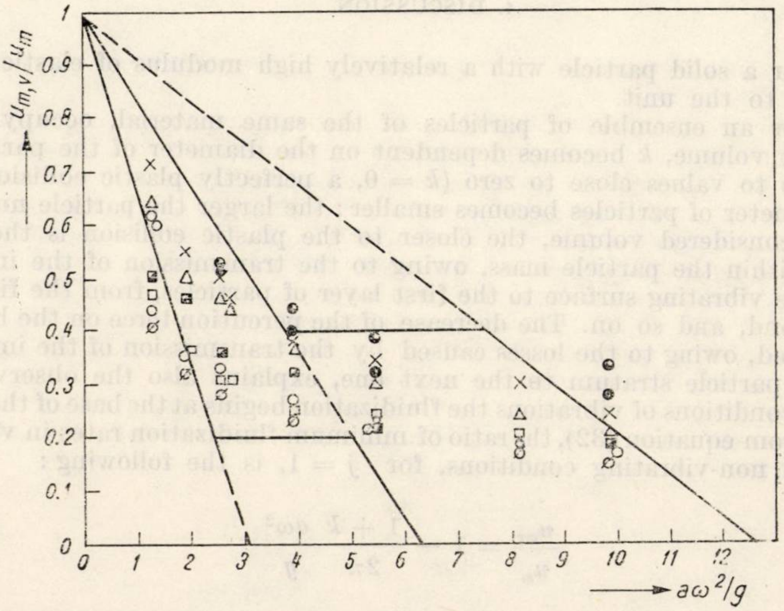


Fig. 4. — Diagram of $u_{mv}/u_m - a\omega^2/g$ for the experimental determinations given in table 1

1 – x; 2 – △; 3 – □; 4 – ○; 5 – ◪; 6 – ∅; 7 – ◓; 8 – •.

Table 1

Variation of the minimum fluidization rate depending on the ratio of accelerations

				u_{mv}/u_m							
No. series	d_p	ρ_p	$u_m \diagdown \frac{a\omega^2}{g}$	1.3	1.95	2.6	2.71	3.9	5.43	8.15	9.85
Units	mm	g/cm^3	$\frac{m}{s}$	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0.175	2.66	0.034	0.706	0.54	0.5	0.456	0.373	0.336	0.291	0.238
2	0.275	2.66	0.085	0.633	0.5	0.452	0.435	0.36	0.303	0.238	0.208
3	0.45	2.66	0.198	0.46	0.356	0.314	0.302	0.245	0.23	0.2	0.166
4	0.175	0.983	0.008	0.439	0.357	0.32	—	0.26	0.22	0.169	0.16
5	0.25	0.983	0.015	0.5	0.452	0.36	—	0.316	0.218	—	0.182
6	0.45	0.983	0.056	0.4	0.312	0.273	—	0.238	0.212	0.16	0.149
7	0.25	1.05	0.029	0.617	0.51	0.52	—	0.435	0.382	—	0.333
8	0.5	1.05	0.14	0.591	—	0.5	—	0.392	0.317	—	0.272

$< a\omega^2/g < 10$ (Table 1), being comprised between the theoretical limit curves for $j = 2$; the theoretical limit ratios of u_{mv}/u_m are given by equations :

$$\left.\begin{aligned} \frac{u_{mv}}{u_m} &= 1 - \frac{1}{4\pi}\frac{a\omega^2}{g} \quad \text{for } k = 0 \\ \frac{u_{mv}}{u_m} &= 1 - \frac{1}{2\pi}\frac{a\omega^2}{g} \quad \text{for } k = 1 \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Thus, equation (32) gives results comparable to experimental values, recommending it for the calculation of u_{mv} in conditions of vibration, with the observation that the value of k must be determined for each material, depending on the diameter of the solid particles.

CONCLUSIONS

The evolution of the fluidization phenomenon is influenced by vibrations to a great extent, the incipient fluidization of the bed taking place to much smaller gas flows.

The verification of calculations by the experimental data evidence the validity of the equation, and the dependence of the minimum fluidization rate in conditions of vibration on the vibration parameters and the characteristics of the solid particles.

The shift towards smaller values of the rates of the fluidization gas in conditions of vibration leads to important technical and economical advantages :

— fluidized states can be obtained for gas flows imposed by other conditions (especially in catalytic processes in fluidized bed);

— an increase of the range of gas rates allowing to obtain the fluidized state;

— a decrease of solid particles drawing by the gas, in beds formed by fine particles;

— homogeneity of the structure of the gas-fluidized stratum.

Notations

a — vibration amplitude
d_p — diameter of the solid particle
F_p — the force exerted by the gas on solid particles
F'_p — the force exerted by the gas on a solid particle in an ensemble of particles
F_v — the force exerted by vibration on solid particles
g — acceleration of gravitation
G_s — weight of the bed
G_p — the force exerted by gravitation on a solid particle
h_u — rising height of a solid particle
h_c — falling height of a solid particle
I — impulse indices 0,1 before and after the collision of the solid particle
k — elasticity coefficient at collision

m — mass of the solid particle
M — mass of the vibrated surface
P — vibration percution
u — rate of the fluidization gas
u_m — minimum fluidization rate in non-vibrated conditions
u_{mv} — minimum fluidization rate in vibrated conditions
u_r — relative rate of gas
v_p — rate of the solid particle
V — rate of the vibrated surface (indices 0,1 before and after collision)
γ_p — specific gravity of solid particles
γ_f — specific gravity of the fluid
ε — fraction of voids
η — dynamic viscosity of the fluid
ν — vibration frequency
ν_f — kinematics viscosity of the fluid
ρ_p — density of solid particles
ρ_f — density of the fluid
$\Delta\tau$ — time interval
φ_p — form factor of solid particles
ω — angular velocity

$$\mathrm{Re} = \frac{u d_p \rho_p}{\eta} \text{ Reynolds criterion}$$

$$\mathrm{Ar} = \frac{d_p^3 g}{\nu_f^2} \frac{\gamma_p - \gamma_f}{\gamma_f} \text{ Archimedes criterion}$$

Revue Roumaine de Chimie, 16 8, 1269–1275 (1971)

DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES. I.

CHARGE TRANSFER COMPLEXES OF 1,3,7,9-TETRANITRO-PHENOTHIAZINE-5-OXIDE AND 1,3,7,9-TETRANITRO-PHENOTHIAZINE-5,5-DIOXIDE WITH CARBAZOLE, ANTHRACENE, PHENANTHRENE, PHENOTHIAZINE AND N-METHYL-PHENOTHIAZINE

M. RĂILEANU*, MARINA OLTENEANU**, ILEANA RADULIAN*,
C. VOLANSCHI**, A.TURCU ***, and H. CĂLDĂRARU**

* University of Craiova, Department of Organic Chemistry, Str. A. I. Cuza 31,
Craiova, Romania
** Institute of Physical Chemistry, str. Galaţi 31, Bucharest, Romania
*** Pedagogic Institute, Şos. Panduri 90, Bucharest, Romania

Received November 30, 1970

A series of CT complexes was obtained from 1,3,7, 9-tetranitro-phenothiazine-5-oxide (TNPS)* and 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5,5-dioxide (TNPD) with donors in a combination ratio of 1 : 1. The complexes have relatively high melting or decomposition points. The IR spectra point out that the nitrogen atom from the N-H bond in the acceptors is mostly involved in the complex formation.

In the last few years charge transfer complexes from phenothiazine series were investigated.

Due to ionization potential[1,2] phenothiazine [3-6] as well as some of its derivatives with donor character [4,7-10] form charge transfer complexes with various acceptors. Some strong acceptors e.g. 2,3-dicyano-*p*-benzoquinone(DCNQ) or 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ) may oxidize phenothiazine by the transfer of one electron and formation of radical ions. [4]

---

*Following abbreviations are used : TNPS for 1,3,7,9-tetranitrophenothiazine-5-oxide and TNPD for 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5,5-dioxide.

[1] L. Lyons and J. Mackie, *Nature*, **197**, 589 (1963).

[2] A. Fulton and L. E. Lyons, *Austral. J. Chem.*, **21**, 873 (1968).

[3] Y. Matsunaga, *Helv. Phys. Acta*, **36**, 800 (1963) ; *Nature*, **205**, 72 (1965).

[4] R. Foster and P. Hanson, *Biochim. Biophys. Acta*, **112**, 482 (1966).

[5] C. J. Fritchie, Jr. and B. L. Trus, *Chem. Communications*, **1968**, 833.

[6] F. Gutmann and H. Keyser, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1969 (1967).

[7] R. Foster and C. .A. Tyfe, *Biochim. Biophys. Acta*, **112** ,490 (1966).

[8] W. Klöpffer and W. Willicks, *Makromol. Chem.*, **115**, 156 (1968).

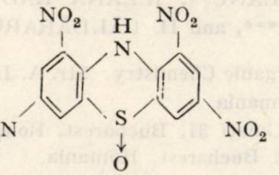
[9] B. Gebus, R. Knoesel and J. Parrod, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 290.

[10] R. Knoesel, B. Gebus, J. Pierre Roth and J. Parrod, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 294.

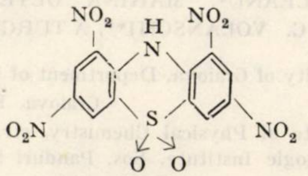
Investigations on phenothiazine as an acceptor might be of interest for the development of the charge transfer chemistry.

In a previous paper [11] we have shown that 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5-oxide (TNPS) and 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5,5-dioxide (TNPD) have an acceptor role, because these form with ammonia charge transfer complexes. Oprean, Bodea and Fărcăşan [12] notify that N-methyl-3-nitro-phenothiazine-5-oxide forms also molecular complexes with benzene.

In this paper the obtaining of new molecular complexes of TNPS and TNPD was investigated.



TNPS



TNPD

By using TNPS and TNPD as acceptors we have obtained CT complexes with carbazole, anthracene, phenanthrene, phenothiazine and N-methyl-phenothiazine by reactions in glacial acetic acid, methyl alcohol, toluene and other solvents. The complexes thus obtained are reddish or black-green, crystalline precipitates with metallic reflexes. From the analytical data the combination ratio is 1 : 1.

The thermal stability of the sinthetized complexes, as it can be seen from the melting or decomposition points given in the experimental part, is remarkably good.

In solid state the complexes of phenothiazine with TNPS or TNPD as well as of N-methyl-phenothiazine with TNPD give E.S.R. signals reproduced in figures 1,2,3.

The attempt of splitting the E.S.R. signals of these complexes in acetonitrile, nitrobenzene or other polar solvents gave no results because they decompose completely in these conditions and E.S.R. signals disappear. This is rendered obvious by absorption spectra of the solutions, when no CT band appears. In unpolar or slightly polar solvents the complexes are not soluble. The decomposition of the complexes in polar solvents can be explained by taking into account the acidity of the acceptors and their dissociation in solutions. The partial or total dissociation is obvious from the absorption maxima shown in table 1.

In this table it can be seen that TNPS and TNPD are very similar, having practically identical absorption maxima. In dichloromethane they are not dissociated and are characterized by an absorption maximum at 370 respectively 368 mμ. In polar solvents (acetonitrile, water) the two acceptors are completely dissociated. In these solvents the absorption band of the undissociated form disappears and a new absorption maximum appears in thę 470 mμ region, which is charcteristic of the anion presence. The simulataneous presence of the two forms is shown

---

[11] A. Turcu and M. Răileanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1579 (1969).

[12] I. Oprean, C. Bodea and V. Fărcăşan, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 135 (1970).

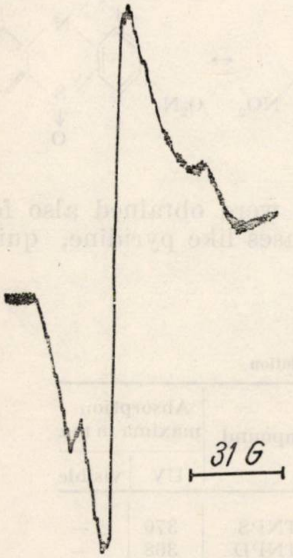


Fig. 1. — E.S.R. spectrum of the TNPS complex with phenothiazine.

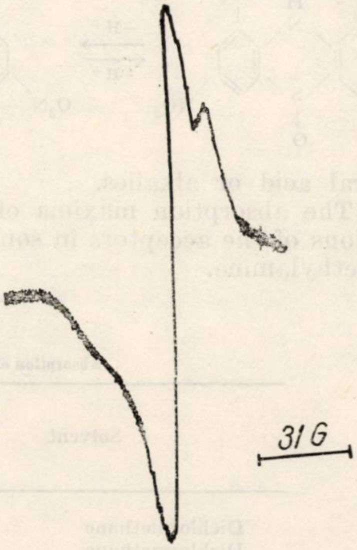


Fig. 2. — E.S.R. spectrum of the TNPD complex with phenothiazine.

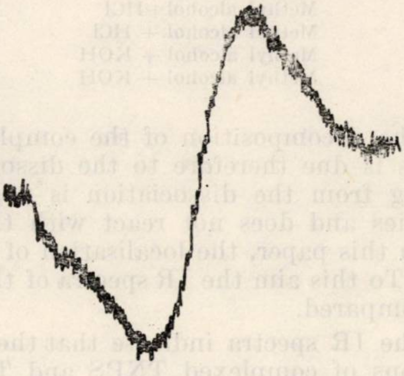
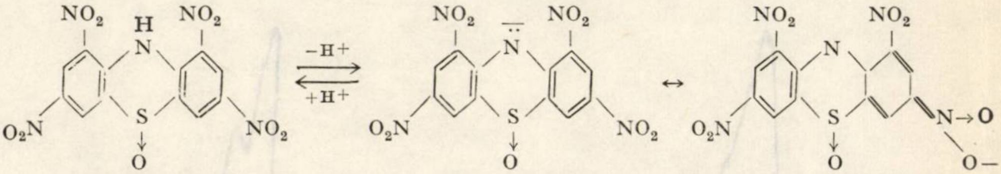


Fig. 3. — E. S. R. spectrum of the TNPD complex with N-methyl-phenothiazine.

for the solutions in methyl alcohol. In these solutions the equilibrium can be shifted totally to the undissociated or dissociated form by addding mineral acid or alkalies.



The absorption maxima of the anions were obtained also for the solutions of the acceptors in some organic bases like pyridine, quinoline or diethylamine.

Table 1

Absorption of the acceptors in solution

Solvent	Compound	Absorption maxima in mμ	
		UV	visible
Dichlormethane	TNPS	370	—
Dichlormethane	TNPD	368	—
Acetonitrile	TNPS	—	470
Acetonitrile	TNPD	—	470
Water	TNPS	—	465
Water	TNPD	—	463
Methyl alcohol	TNPS	370	470
Methyl alcohol	TNPD	370	467
Methyl alcohol+HCl	TNPS	370	—
Methyl alcohol + HCl	TNPD	370	—
Methyl alcohol + KOH	TNPS	—	470
Methyl alcohol + KOH	TNPD	—	467

The decomposition of the complexes of TNPS and TNPD in polar solvents is due therefore to the dissociation of the acceptor. The anion resulting from the dissociation is negatively charged, has no acceptor properties and does not react with the donors.

In this paper, the localisation of the bonding centers is also investigated. To this aim the IR spectra of the acceptors, donors and complexes were compared.

The IR spectra indicate that the frequencies of the ν_{N-H} stretching vibrations of complexed TNPS and TNPD sistematically shift to lower wavenumbers. This shift is presumably due to the lengthening of the N—H bond when complexing takes place.

Hence it results that the nitrogen atom of N—H bond of the complexed acceptors has an important contribution in the coordination process.

By studying the spectra of carbazole complexe with TNPS and TNPD we can observe remarkable changes : the ν_{N-H} stretching vibrations of the acceptors shift from 3205 cm^{-1} and 3180 cm^{-1} to 3190 cm^{-1}

and 3160 cm^{-1} respectively. It can also ascertain the disappearance of any skeletal bands at 1555 cm^{-1} and 1150 cm^{-1}, as well as the shift of the band from 515 cm^{-1} to 500 cm^{-1}.

The spectrum of carbazole only slightly little changed. Thus the frequency and intensity of the 3455 cm^{-1} ν_{N-H} band remain unchanged; however the 865 cm^{-1} and 442 cm^{-1} skeletal bands disappear. The carbazole molecule is presumably less affected by the charge transfer complex formation, the N—H bond length in the acceptor being mainly influenced.

In the case of anthracene complexes with TNPS and TNPD, modifications of some skeletal bands of anthracene may be observed. Thus, the 3050 cm^{-1} band shifts to 3065 cm^{-1}, the 1560 cm^{-1} and 1630 cm^{-1} bands disappear, the 965 cm^{-1} band shifts to 980 cm^{-1} and the 605 cm^{-1} band has a weak intensity.

The $\nu_{C=C}$ and δ_{C-H} ring vibrations are probably afected owing to the shift of the electronic cloud towards the nitrogen atom of the N—H bond of the TNPS and TNPD molecules, to form the donor-acceptor bond. This shift causes a lowering of the molecular symmetry which leads to the appearance of a new band at 1390 cm^{-1}, that can be hardly assigned to a particular mode.

The 3205 cm^{-1} and 3190 cm^{-1} bands corresponding to the ν_{N-H} vibrations of the acceptors, shift to 3170 cm^{-1} and 3160 cm^{-1} respectively.

The study of the corresponding complexes of phenanthrene with TNPS and TNPD point out a great change in the skeletal vibrations of phenanthrene: the intensity of the 3060 cm^{-1} band is weakened, the 960 cm^{-1} and 495 cm^{-1} bands disappear and a new band appears at 1385 cm^{-1}. The ν_{N-H} stretching vibrations of TNPS and TNPD shift from 3210 cm^{-1} and 3180 cm^{-1} respectively to 3190 cm^{-1}. The appearance of the 1215 cm^{-1} band may also be observed.

This behaviour can be explained in the same manner as for the corresponding complexes of anthracene.

The infrared spectra of the complexes of phenothiazine with the same acceptors show very important changes as compared to the donors and acceptors spectra. Thus, the 3365 cm^{-1} ν_{N-H} band of phenothiazine shifts to 3400 cm^{-1}, owing to the affectation of the lone pair electrons of the phenothiazine nitrogen which shifts towards the acceptors. The strong affectation of this vibration also brings about other modifications in the spectrum of phenothiazine i.e. the disappearance of the 1576, 1290, 1270, 1125, 868 and 852 cm^{-1} bands and the appearance of new band at 1385 cm^{-1}.

Gebus, Koesel and Parrod [9] found in the case of polyvinyl-phenothiazine complexed with a series of strong acceptors a shift of the ν_{N-H} absorption band to 3380 cm^{-1}. This shift towards longer wavenumbers is weaker than for phenothiazine presumably due to steric hindrance.

The acceptor spectra present the shift of the ν_{N-H} bands from 3210 cm^{-1} and 3180 cm^{-1} to 3190 cm^{-1} and 3160 cm^{-1}, respectively, and the disappearance of 1580 cm^{-1} and 1215 cm^{-1} bands.

The N-methyl-phenothiazine complexes with TNPS and TNPD show the same spectral behaviour as the corresponding phenothiazine complexes. It must be pointed out that we could not study the modification of the ν_{N-CH_3} vibration because the corresponding bands overlap with skeletal vibration.

EXPERIMENTAL

1) *The complex of carbazole with TNPS.* To a hot suspension of 0.5 g TNPS in 25 ml glacial acetic acid, a hot solution of 1 g carbazole in 50 ml glacial acid is added and the mixture is refluxed for 10 minutes. In these conditions a reddish precipitate is obtained formed from red needles with metallic reflexes. The reaction occurs at room temperature, too, if the substances are first solved.

The mixture is cooled to 50° and then filtered at this temperature because carbazole is poorly soluble in acetic acid at room temperature. The precipitate is washed on the filter with warm acetic acid (50—60°) and then dried. M. p = 298° (accurate melting).

$C_{24}H_{14}N_6O_9S$ *Calcd.*: C, 51.25; H, 2.52; N, 14.94;
(562.52) *Found*: C, 51.64; H, 2.92; N. 14.71.

2) *The complex of carbazole with TNPD.* The preparation is similar. A precipitate as red needles is obtained with m.p. 298° (acurrate melting)

$C_{24}H_{14}N_6O_{10}S$ *Calcd*: N, 14,.55;
(578.52) *Found*: N, 14.35.

3) *The complex of anthracene with TNPS.* A of suspension of 1 g TNPS in 50 ml toluene is added to the solution of 1.5 g anthracene in the necessary amount of hot toluene. The mixture is warmed to boiling and filtered while still hor for removing the excess of unreacted TNPS. By cooling an abundant red-orange needle-shaped precipitate is obtained.

After filtering it is washed with chloroform for removing the antharacene in excess; 0.5 g of complex which decomposes at 270°, is obtained.

$C_{26}H_{15}N_5O_9S$ *Calcd*: C, 54.45; H, 2.62; N, 12.22;
(573.48) *Found*: C, 54.33; H, 3.02; N, 11.99.

4) *The complex of anthracene with TNPD.* To a suspension of 1 g TNPD in 30 ml toluene at room temperature, a solution of anthracene in the necessary amount of toluene is added. The mixture is boiled and filtered while still hot. By cooling one obtains red needle shaped crystals. This precipitate is washed on the filter with chloroform for removing the anthracene in excess. The complex slightly decomposes at 250° and melts at 275°.

$C_{26}H_{15}N_5O_{10}S$ *Calcd*: C, 52.97; H,2.55.
(589.48) *Found*: C, 52.69; H, 2.73;

5) *The complex of phenanthrene with TNPS.* In a hot solution of 1.5 g phenanthrene in 40 ml glacial acetic acid, a hot suspension of 1 g TNPS in 60 ml glacial acetic acid is added. The mixture is refluxed 5 minutes and then filtered while still hot for removing the TNPS in excess. Till next day a precipitate of yellow needle-shaped crystals with metallic reflexes is formed. The complex is poorly soluble in glacial acetic acid and is washed on the filter with chloroform. M. p. 190—95° (no accurate melting)

$C_{26}H_{15}N_5O_9S$ *Calcd.*: N, 12.22;
(573.48) *Found*: N, 12.10;

6) *The complex of phenanthrene with TNPD.* The preparation is similar as for 5). One obtains yellow crystals with gradual melting in the range 210–265°.

$C_{26}H_{15}N_5O_{10}S$ *Calcd.* : C, 52.97 ; H, 2.55 ; N, 11.88 :
(589.48) *Found* : C, 53.21 ; H, 2.77 ; N, 11.83.

7) *The complex of phenothiazine with TNPS.* To a suspension of 2 g TNPS in 50 ml toluene a solution of 4 g phenothiazine in the necessary amount of toluene is added. The mixture nearly instantaneously becomes dark green and a precipitate of the same colour appears. In order to consume the whole amount of TNPS, which is poorly soluble in toluene, the mixture is boiled and then cooled. One obtains a precipitate of very fine dark green needles. After filtering this is washed with alcohol and dried at 105°. One obtains 2.7 g of complex of black colour with metallic reflexes which does not accurately melt at 270°.

$C_{24}H_{14}N_6O_9S_2$ *Calcd.* : C, 48.48 ; H, 2.36 ; N, 14.14 ;
(594.53) *Fpund* : C, 48.25 ; H, 2.38 ; N, 13.86.

8) *The complex of phenothiazine with TNPD.* The preparation is similar as for 7) with 2 g of TNPS and 4 g phenothiazine ; 2.4 g of complex of black-coffee coloured crystals with metallic reflex are obtained. At 264° it squeezes and decomposes at 307°.

$C_{24}H_{14}N_6O_{10}S_2$ *Calcd.* : C, 47.21 ; H, 2.29 ; N, 13.77 ;
(610.53) *Found* : C, 46.92 ; H, 2.11 ; N, 14.08.

9) *The complex of N-methyl-phenothiazine with TNPS.* The preparation is similar as for 7) but in acetic acid medium. An excess of donor is necessary in order to avoid decomposition. The solution is filtered hot and the precipitate obtained by cooling is made up of needle-shaped black-green crystals. After filtering it is washed with acetic acid and dried. It decomposes at 210⁰ and melts with decomposing at 265–70°

$C_{25}H_{16}N_6O_9S_2$ *Calcd.* : C, 49.34 ; H, 2.63 ; N, 13.81 ;
(608.55) *Found* : C,49.02 ; H, 2.70 ; N, 13.52.

10) *The complex of N-methyl-phenothiazine with TNPD.* The preparation is similar as for 9) with 0.5 g TNPD and 1 g N-methyl-phenothiazine ; 0.3 g of complex as black-coffee coloured needle-shaped crystals is obtained. The complex squeezes at 218° and melts with decomposition at 275°.

$C_{25}H_{16}N_6O_{10}S_2$ *Calcd.* : C, 48.08 ; H, 2.56 ;
(624.56) *Found* : C, 48.35 ; H, 2.64.

The IR spectra were recorded with a UR 10 K. Zeiss Jena spectrophotometer using the Nujol technique and KBr pellets. The ESR measurements were carried out with a JEOL-3 B spectrometer operating in X-as well as in K-bands with magnetic modulation of 100 Kc/s. Samples were measured in powder at room temperature. The absorption spectra were recorded with a Beckman DK2 spectrophotometer.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 4883

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1971 NOV 2

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

I. ZUGRĂVESCU et L. STOICESCU-CRIVETZ, **Polimerii hetero-ciclici** (Polymères hétérocycliques), 1971, 190 p., 9,50 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. V. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 4 pl., 30 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei; IIe vol., 1965, 1962, p., 1 pl., 56 lei; IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 3 pl., 27 lei.

I.P.I. – c. 2545

43 436

Lei 25.—

F 1103

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

04

TOME 16
N° 9
septembre 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 16, *9*, 1277 — 1480 (1971).

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

ILIE G. **MURGULESCU**, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; Pr G. OSTROGOVICH, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, I. D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à Întreprinderea de comerț exterior — LIBRI, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest, Roumanie

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

Tome 16, N° 9 1971

Page

O. CONSTANTINESCU, M. CONTINEANU, TATIANA ONCESCU and I. PASCARU, EPR study on the intermediates involved in the photolysis of diphenyldiazomethane . . . . 1279—1285

A. BUTUCELEA and MARGARETA CRAIU, Spectrographic determination of microgram amounts of yttrium and some rare earths in uranium oxides 1287—1290

VALERIA PETRESCU and S. PETRESCU, A treatment of the concentration overpotential using the thermodynamics of irreversible processes . . . 1291—1296

E. I. SEGAL, Cinétique des réactions bimoléculaires superficielles en courant, accompagnées d'une augmentation du nombre de molécules . . . . . . 1297—1313

P. BALTĂ, EUGENIA BALTĂ et L. DOLLINGHER, Sur le mécanisme des processus dans les verres photochromiques . . . . 1315—1322

MARIA ZAHARESCU et CONST. GH. MACAROVICI, Équilibres thermiques des phases dans le système NiO—TiO_2 . . . . 1323—1327

C. DRĂGULESCU, R. POMOJE, I. MENESSY und MARIA PÎRLEA, Metallkomplexe der N-carboxymethyl-anthranylsäure (N-phenyl-glycin-orthocarbonsäure). III. Die Systeme Al, Sc, Ga — Phenyl-glycin-orthocarbonsäure . . . . 1329—1333

GH. MARCU, I. TODORUȚ und A. BOTAR, Eine neue Klasse von Heteropolyverbindungen: Die Thoriumoctowolframate . . . . 1335—1339 R

GH. MARCU und A. BOTAR, Heteropolywolframate des U (IV). III. Studium der Absorptions- und Reflexionsspektren sowie der magnetischen Eigenschaften . . . . 1341—1346

D. NEGOIU and V. ȘERBAN, Complexes of transitional metals with tertiary arsines. IV. Splitting reactions of the halogen bridges of the binuclear complexes of palladium (II) halides with triarylarsines . . . . 1347—1355

V. ARMEANU and ELENA DRĂGUȘIN, Spectrophotometric study of cadmium complexes with thiazolylazo-reagents . . . . 1357—1365 R

CONST. GH. MACAROVICI and RODICA MICU-SEMENIUC, Complex compounds with biphenyl derivatives. XXV. Complexes of Mn(II) thiocyanate and selenocyanate with diaminobiphenyl derivatives . . . . 1367—1376 R

I. MÂNDRU, Surface active cationic substances of the type alkyl-ether-trimethylammonium and alkyl-ether-pyridinium halides. III. Determination of the dissociation degree of micelles by electromotive force measurements . 1377—1385

C. V. UGLEA, D. FELDMAN et I. AGHERGHINEI, Contribution à la caractérisation des copolymères. IV. Relation viscosité-température du copolymère acrylonitrile-acétate de vinyle-α-méthyle-styrène 1387–1398

C. V. UGLEA, V. LUPU et F. SĂNDESCU, Contribution à la caractérisation des copolymères. V. Influence des conditions expérimentales sur les résultats du fractionnement 1399–1406

C. V. UGLEA, D. FELDMAN, I. GABE et NATALIA SIMIONESCU, Contribution à la caractérisation des copolymères. VI. Détermination de la teneur en azote des copolymères d'acrylonitrile par le titrage du premier point de précipitation 1407–1412

R D. FELDMAN, NATALIA SIMIONESCU et ELENA MARIA CĂLUGĂRU, Copolymères acétate de vinyle — acrylonitrile 1413–1418

R GH. MANDRIC and I. ZUGRĂVESCU, Thermostable polymers. II. Polyamides containing benzimidazole rings 1419–1426

N. BODOR, E. POP and N. TRINAJSTIĆ, Valence-shell and π-electron SCF MO calculations for the isomerism of the 21-benzylidene-20-oxo-pregnane derivatives 1427–1433

M. ARSHAD A. BEG and M. A. HASHMI, Correlation of the physical properties of organosulphur compounds: boiling point, density and refractivity of mercaptans and sulphides 1435–1446

R. BACALOGLU, E. FLIEGL und G. OSTROGOVICH, Nucleophile Substitutionen an s-Triazinen. IV (VIII in der neuen Serie über s-Triazine). Statische und dynamische Übertragung der elektronischen und sterischen Substituenteneffekte vom Aryl- zum s-Triazinkern in den IR-Spektren, bzw. bei der von Pyridin katalysierten Hydrolyse eines Chloratoms in den 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazinen 1447–1462

V. TĂMAŞ and C. BODEA, $TiCl_4$-carotenoid complexes. IX. Action of $TiCl_4$ on lutein 1463–1465

LUCIA ODOCHIAN and I. A. SCHNEIDER, Some aspects of methane cracking kinetics in static conditions. II. Initiation of the methane cracking reaction 1467–1471

R G. OSTROGOVICH and MARIA NUŢIU, Studies of the biuret reaction. V. The thermogravimetrical and differential thermal analysis of some new copper(II)-alkaline complexes of cyanuric acid 1473–1479

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1279–1285 (1971)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

EPR STUDY ON THE INTERMEDIATES INVOLVED IN THE PHOTOLYSIS OF DIPHENYLDIAZOMETHANE

*O. CONSTANTINESCU, M. CONTINEANU, TATIANA ONCESCU and *I. PASCARU

Department of Physical Chemistry, University of Bucharest, Bd. Republicii 13, Bucharest, Romania
* Institute of Atomic Physics POB 35, Bucharest, Romania

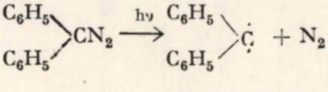
Received May 5, 1971

The EPR signals of some species which appear as intermediates in the photolysis of diphenyldiazomethane in solid state, as well as in concentrated benzene solutions at 77°K, were rendered evident. A reaction mechanism was accordingly suggested, which can explain the formation of final products.

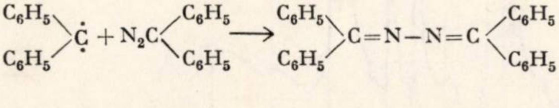
The photolysis of diphenyldiazomethane in various solvents lately enjoyed the main interest of research workers. In all cases emphasis was laid on the formation of the diphenylcarbene in a triplet ground state. The latter initiates secondary reactions with diphenyldiazomethane or with the solvent molecules.

In a previous paper [1] we have studied the photolysis of molten diphenyldiazomethane at 32° on irradiation at $\lambda = 546$ nm and we have determined a quantum yield of about 2.

This seems to be in favour of the following scheme of reactions:



$$(C_6H_5)_2CN_2 \xrightarrow{h\nu} (C_6H_5)_2\dot{C}\!\cdot + N_2 \qquad (a)$$



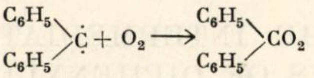
$$(C_6H_5)_2\dot{C}\!\cdot + N_2C(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}N{-}N{=}C(C_6H_5)_2 \qquad (b)$$

The formation of benzophenone azine, as prevailing final product, agrees with this mechanism.

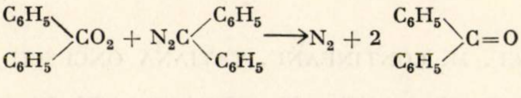
---

[1] T. Oncescu, D. Bogdan, M. Contineanu and G. Bălăceanu, *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, **72**, 274 (1968).

Because we did not degas the photolysis vessel, the following processes take place in parallel with the former :



$$(C_6H_5)_2\dot{C}\cdot + O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2CO_2 \qquad (c)$$



$$(C_6H_5)_2CO_2 + N_2C(C_6H_5)_2 \longrightarrow N_2 + 2\,(C_6H_5)_2C{=}O \qquad (d)$$

These reactions were mentioned for the first time, by Bartlett and Traylor ,[2] when they studied this photolysis in alcoholic solution. In our case the reactions are also supported by the presence of benzophenone in small amounts besides benzophenone azine. We have emphasized it by the presence of $>C = O$ frequency at 1665 cm^{-1}, in the infrared spectrum of an irradiated sample (figure 1).

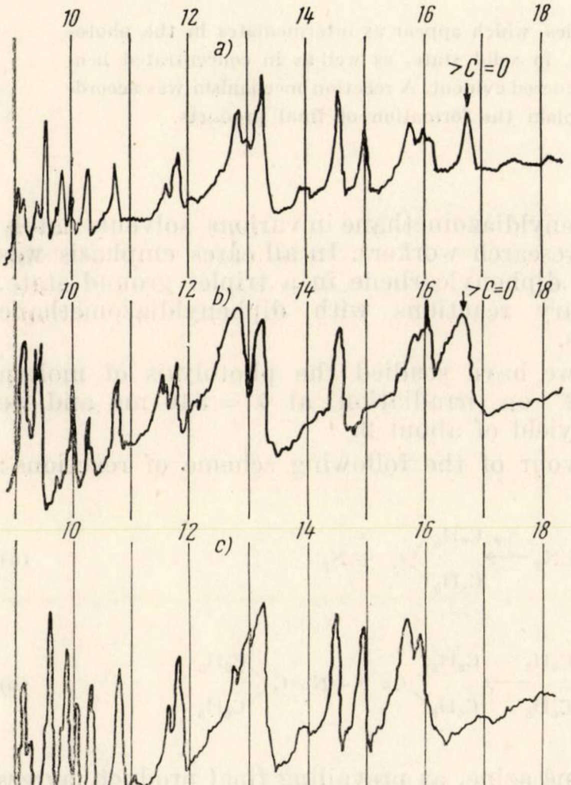


Fig. 1. — IR spectra of
a) irradiated diphenyldiazomethane sample, in air, at 13°; b) pure benzophenone c) pure benzophenone azine.

---

[2] B. D. Bartlett and T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3408 (1962).

The irradiation was carried out in this case at 13° when thermal decomposition is practically negligible.

Murray, Trozzolo, Wasserman and Jager, [3] on irradiation of a dilute solution of diphenyldiazomethane in polylchlorotrifluoroethylene (10^{-3} M) at 77°K, have stressed in the EPR spectrum, the presence of a large signal at the free spin value (3239 G; $g = 2.0027$) besides the characteristic triplet lines. They were not interested in its analysis, but ascribed it to some double radicals appearing in the system, due to the subsequent reactions of the primary product of photolysis.

Reimliger [4] pointed to the highly probable theoretical formation of transient species in this system; however until the publication of Singer's and Lewis'paper [5] this remained but a mere hypothesis. They rendered evident in the EPR spectra at the pyrolysis of 5% diphenyldiazomethane in diphenyl (140°—170°) in the absence of O_2 and ultraviolet radiations, the appearance of a biradical like $(C_6H_5)_2\dot{C}-N=N-\dot{C}(C_6H_5)_2$ and of the least another one whose nature they could not state.

We considered that also in our conditions, an EPR study might throw some light upon this problem.

EXPERIMENTAL

We irradiated samples of solid and concentrated benzene solutions (5M) at 77°K, using a mercury lamp HBO-100W with filtered light for $\lambda = 546$ nm and a TESLA mercury arc on irradiation with unfiltered ultraviolet light.

The diphenyldiazomethane was prepared in accordance with Miller's method. [6] The deuterated diphenyldiazomethane was synthesized starting from 99.5% deuterated benzene, produced by CFA-France, to obtain deuterated benzophenone hydrazone. This was oxidized also according to Miller.

The EPR spectra were also recorded at 77°K with a spectrometer made at the Institute of Atomic Physics, Bucharest, which works in X-band in a magnetic field modulated for high frequency (1/1 Kc/s). For the determination of the spectroscopic splitting factor, $CuSO_4$ and potassium peroxylamine disulphonated were used as standards.

RESULTS AND DISCUSSION

On irradiation of diphenyldiazomethane with visible light, an EPR spectrum was obtained where, besides the lines of the triplet diphenylcarbene, a central signal appeared with five components centred at g = 2.0026 with a splitting of about 50 G (figure 2). The EPR spectrum retains the same characteristics, even doing the photolysis by bubbling O_2, contrary to our first erroneous observations [1] which were due to a faulty technique.

---

[3] R. W. Murray, A. M. Trozzolo, F. Wasserman and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3213 (1962).

[4] H. Reimlinger, *Chem. Ber.*, **97**, 339 (1964).

[5] L. S. Singer and I. C. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4214 (1968).

[6] J. B. Miller, *J. Org. Chem.*, **24**, 560 (1959).

By studing the intensity variation of the lines during the irradiation, we noticed the following. During the first five hours of irradiation at λ = 546 nm, the intensity of the triplet radical lines is much greater than that of the central signal. At prolonged photolysis time, the latter becomes much greater than the lines of the radical in the triplet ground state.

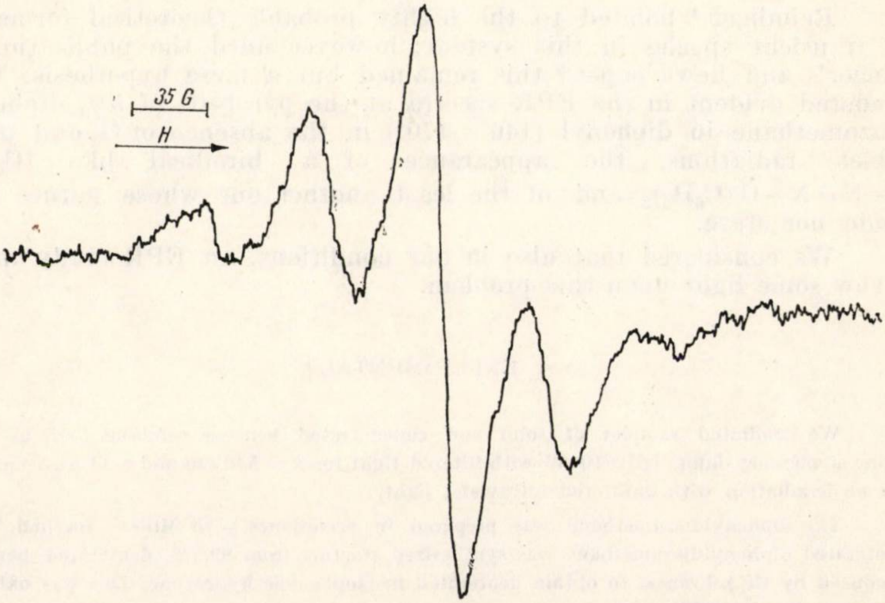


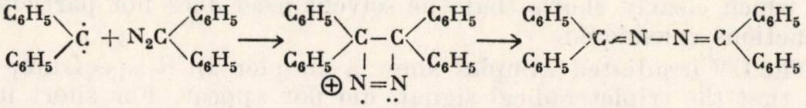
Fig. 2. — Central part of the EPR spectrum of a diphenyldiazomethane sample, irradiated at λ = 546 nm at 77°K.

The analysis of the central signal show that the intensity of the central line varies with the irradiation time of the sample and with the temperature, in a different manner as the other components, which suggests the overlapping of a singlet with a quintet. This conclusion is supported by the behaviour of the irradiated sample at 77°K, on warming it quickly, (up to 130 sec) at room temperature. Thus, on warming it for 20 sec, the EPR spectrum shows that both signals corresponding to the singlet and the quintet increase, the former more than the latter. At prolonged heating at room temperature, one can notice that the singlet intensity, as well as the quintet intensity decrease, but also in a different manner; namely, the quintet disappers more quickly. As to the lines of the triplet radical, on heating the sample these gradually decrease from the very beginning.

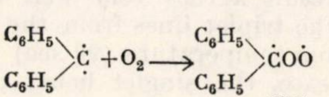
We ascribed the increase of the centred signal to the formation of new paramagnetic species at the expense of the triplet radical, which disappears from the system because it reacts with the surrounding molecules.

Concerning the thermal stability of these species on heating the sample gradually between −160° and −40°, we noticed that the signal corresponding to the triplet radical and the quintet signal disappeared completly at about −90° whereas the singlet one resists up to −40°. It results that the singlet has the greatest thermal resistence while the quintet and the signal corresponding to the radical in the triplet state disappears beyond −110°.

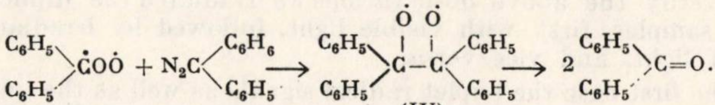
Experiments carried out with the deuterated diphenyldiazomethane let to identical spectra. For this reason and because the hyperfine structure presents five components with a large splitting (~ 50 G), we concluded that the unpaired electron is located on the two N atoms ($I = 1$), forming the following species as intermediate :



As regards the singlet which overlaps the centred region of the quintet, because of this overlapping as well as because of the absence of a hyperfine structure, it is difficult to state to what definite species the singlet belongs. But taking into account that another final product in small amounts besides benzophenone azine is benzophenone and that the diphenylcarbene in the triplet state must react quickly with O_2[7,8] the singlet might belong to transient species (III or IV), according to the scheme :

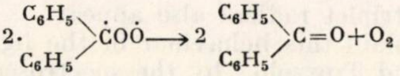


(III)



(IV)

Another theoretical possibility for the formation of benzophenone can obviously be the bimolecular reaction between two peroxoradicals :



---

[7] W. Fielding and H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.*, **64**, 278 (1960).
[8] A. M. Trozzolo, *Accounts Chem. Res.*, **1968**, 329.

This suggestion can be excluded, because Bartlett and Traylor's [2] study carried out by using the oxygen isotopic technique, showed the improbability of this reaction.

The EPR spectra obtained from benzene solutions of different concentrations (1−5 M) showed that the ratio between the intensity of singlet and of quintet decreases as if high concentrations facilitated the increasing of the quintet signal. This result perfectly agrees with the intermediate appearing in the reaction between the triplet radical and the diphenyldiazomethane molecules, facilitated by the high concentration of the latter.

In exchange, in dilute benzene solution ($10^{-2} - 10^{-3}$ M) on irradiation with visible light, only the presence of the singlet was outlined, whose intensity increases with the exposure time. This increase is limited by the total conversion of diphenyldiazomethane at a certain moment.

Experiments carried out in different solvents like benzene hexane, toluene, xylene, lead to the same EPR spectra as those obtained in solid state, which clearly shows that the solvent used does not participate in the reactions considered.

The UV irradiated samples show a simpler EPR spectrum, which means that the triplet radical signals did not appear. For short irradiation intervals (30 min) the appearance of the singlet can be noticed, whose intensity increases with the exposure. For a longer exposure (3 hours) the quintet also appears. We repeated these experiments several times and still could never evince the presence of the diphenylcarbene triplet lines.

By suddenly taking the samples out of the Dewar vessel and keeping them at room temperature for a short time, the increase of the central signal is almost imperceptible, contrary to their behaviour on irradiation at $\lambda = 546$ nm. This result agrees very well with the absence of the lines corresponding to the triplet lines from the EPR spectrum. Keeping the sample longer at room temperature (90 sec) we noticed, also that the signals began to decrease, the singlet being more thermally resistent than the quintet.

To verify the above observations we irradiated the diphenyldiazomethane samples first with visible light, followed by irradiation with ultraviolet light, and vice versa.

In the first case the triplet radical signals as well as the quintet and singlet signals appear as mentioned. Carrying on the UV irradiation, the increase of the singlet and quintet is observed, while the signals corresponding to the triplet radical remain practically unchanged.

In the second case, only the central signals appear (the singlet and the quintet), and if irradiation at $\lambda = 546$ nm is continued the signals characteristic of the triplet radical also appear.

We tried to explain this behaviour in the light of the results obtained by Gibbons and Trozzolo [9] by the spectroscopic study of the diphenylcarbene radical. As these authors show, this radical in a triplet ground state absorbs the radiations in the range from 240 nm to 460 nm, these being just the radiations used by us, on UV irradiation. Under these conditions the radical changes into excited triplet states (outlined by the above authors by their specific fluorescence spectrum). The mean lifetime of these emissive species is very short : for example, that corresponding to the 480 nm band is estimated at about 70—100 nsec.[10] The EPR signal of the phosphorescent triplet, as Trozzolo shows,[8] disappears immediately after ceasing the irradiation, in contrast with the signal corresponding to the radical in the triplet ground state, which persist for days after the irradiation ceases if kept at 77°K.

---

[9] A. M. Trozzolo and W. A. Gibbons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 239 (1967).

The behaviour that we have noticed on visible and UV irradiation pleads for the existence of such excited triplet species in the system under study. In our case, because the sample was not irradiated in the resonance cavity of the spectrometer, it was but natural to miss, in the EPR spectrum, the signal corresponding to the excited triplet radical. In addition, this must quickly disappear from the system by fast reaction with the diphenyldiazomethane or oxygen molecules.

The analysis of the EPR spectra obtained by us shows that these are different from those obtained by Singer and Lewis[5] at the pyrolysis of diphenyldiazomethane for the following reasons :

1. The radicals outlined by us are not stable at room temperature, but only at very low temperature; the radicals obtained by pyrolysis are stable up to 170°.

2. The radicals obtained by pyrolysis disappear in the presence of O_2, while those obtained by photolysis are not influenced by it. Moreover, in our case carrying out photolysis by O_2 bubbling in the system, the EPR spectra retain the same characteristics.

3. The radicals obtained by pyrolysis are destroyed by ultraviolet radiations, while the radicals obtained by photolysis are not influenced by these radiations.

4. The signal of these radicals has a different hyperfine structure in either case.

The authors wish to thank Dr. G. Bălăceanu for the deuterated diphenyldiazomethane synthesis.

---

[10] W. R. Ware and P. J. Sullivan, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1445 (1968).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1287–1290 (1971)

SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF YTTRIUM AND SOME RARE EARTHS IN URANIUM OXIDES

A. BUTUCELEA and MARGARETA CRAIU

Centre of Physical Chemistry str. Galaţi 31, Bucharest, Romania

Received May 4, 1971

The elements Y, Eu, Sm, Gd, and Dy were separated from the uranium oxide matrix by using tri-*n*-octylamine on silica-gel, in a chromatographic column. The elements were determined spectrographically in a d.c. arc, using NaCl as distillation carrier. The lower limits of quantitative detection lie between 0.12–0.45 ppm. for each element.

The determination of traces of rare earths in matrices which are of interest for nuclear energetics, suchas uranium oxides, has been extensively treated in spectrochemical literature, since these elements show an excessively large capture cross-section for neutrons.

Most authors [1-9] chose to carry out the determination simultaneously for all the elements of interest. Usually these elements are chemically separated from the matrix, especially when lower limits of detection are sought. A number of papers, however, describe procedures for the direct determination of the elements concerned, without any preliminary separation or concentration. Except for the paper of Avni and Boukobza [1], these procedures do not ensure a high sensitivity. The literature dealing with the first series of works gives many details with respect to the separation method. [3-8] The best procedure seems to be the anion exchange technique. A difficulty of the spectrographic determination of rare earths consists in the low volatility of these elements, special problems arising thus in the choice of the most suitable distillation carrier. Although some results had been obtained by using the classical[10] Ga_2O_3 (usually in mixture with other compounds), some chlorides and fluorides have become lately more extensively used.

---

[1] R. Avni and A. Boukobza, *Spectrochim. Acta*, **24 B**, 515 (1969).

[2] I. Schoenfeld, *Israel J.Chem.*, **2**, 99 (1964).

[3] R. Krefeld, G. Rossi and Z. Hainski, *Mikrochim. Acta*, **1**, 133 (1965).

[4] Z. Radwan, B. Strzyzewska, and J. Minczewski, *Appl. Spctroscopy*, **17**, 60 (1963).

[5] B. Surzyzewska, Z. Radwan and J. Minczewski, *Appl. Spectroscopy*, **20**, 236 (1966).

[6] B. D. Joshi and B. M. Patel, B.A.R.C. No. 441, Bombay, India (1969).

[7] L. Lorenzini, C. Stoppa and W. Barbieri, *Metalurgia italiana*, **8**, 380 (1962).

[8] F. T. Birks, G. J. Weldrick and A. M. Thomas, *Analyst*, **89**, 36 (1964).

[9] J. Minczewski "Proceedings of the 1st Materials Research Symposium", Natl. Bur. Stand, 1966, p. 385.

Although almost all methods reported by the literature appear easily applicable for routine determinations, difficulties may sometimes arise that make the procedure tedious or inaccurate under specific laboratory conditions. Thus, after having decided to use the separation method proposed by Krefeld *et al.* [3] we found that the column length is not sufficient to ensure quantitative separation of the elements and that the time allowed in that work for the impregnation of the support is too short to activate it completely. On the other hand, not all analytical lines recommanded by Minczewski *et al* [4,5] could be measured in the lower standard solutions and we had to choose other lines in order to reach the required limit of detection.

The aim of this paper is to present the procedure established in our laboratory for the estimation of 0.1 to 10 ppm concentrations of Y, Eu, Gd, Sm, and Dy in uranium oxides matrices, after preliminary separation and concentration.

EXPERIMENTAL

Separation method

Microgram quantities of yttrium and rare earth elements can only be determined in uranium by previously separating them from the matrix. Ion exchange or extraction may be used in order to carry out this separation. We chose an extraction technique as an easier routine pathway for a large number of samples in comparison with the ion exchange technique, although the required time is longer.

Tri-*n*-octylamine on chromatographic silica-gel was used as a complexant. The uranyl chloride, UO_2Cl_2, forms with tri-*n*-octylamine a yellow complex, (tri-n-octylamine)$_2UO_2Cl_4$ in 8 M HCl medium, which is retained on the chromatographic column material. Y and the rare earths, and some other elements, may be collected at the bottom of the column.

The column material was prepared as follows: pure chromatographic silica-gel was ground and sieved, and the fraction between 50 and 80 U.S. mesh was collected.

The silica-gel was kept for 48 hrs in a 0.5 M solution of tri-*n*-octylamine in benzene, at room temperature. The mixture was then dried at 85° and stored in stoppered flasks. To retain completely about 1.7 g uranium (equivalent to about 2 g U_3O_8sample) a total quantity of about 55 g impregnated silica-gel was found to be sufficient. The column was made of Pyrex glass, the bottom being drawn into a capillary in order to limit the flow rate to a reasonable value (about 10 ml sample solution/1 hr).

The column material was activated before use by passing 50 ml 8 M HCl through the column.

UO_2 samples were first oxidized to U_3O_8 heating under air flow at 850° for about 6 hrs. 2 g U_3O_8 samples were solved in a few drops concentrated HNO_3 and 20 ml 8 M HNO_3 were added. This solution was evaporated and the precipitate, $UO_2(NO_3)_2$, solved in conc.

---

[10]. B. F. Scribner and H. R. Mullin, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **37.** 379 (1946).

HCl and again evaporated to dryness. The latter operation was repeated 3–4 times in order to ensure the passage of the whole quantity of uranium into chloride form. The final precipitate was solved in 15 ml 8M HCl and the solution transferred to the column. Uranium is retained as the above mentioned complex and Y and rare earth impurities were collected in a 50 ml calibrated flask. Several elutions with 10 ml 8M HCl were carried out, up to the completion of 50 ml. The collected solution of Y and rare earth was heated until complete dryness in a silica glass crucible. The residue was dissolved in 2.0 ml 8M HCl; 0.5 g of graphite powder, high purity grade (Pechiney) were added and, after stirring, the mixture was dried up at 160°; 50 mg of this final sample were introduced in the electrode, as described below.

The efficiency of the separation was tested by processing samples of nuclear pure U_3O_8 in which known amounts of Y, Eu, Sm, Dy and Gd had been introduced as impurities. The eluate was analysed spectrographically for these impurities, following the method described in this paper. Table 1 shows comparatively the introduced and found concentrations of impurities in U_3O_8. No trace of uranium could be detected in the eluate.

Table 1

Separation efficiency of the column

Element	Amount of element introduced in 2 g U_3O_8 sample (μg)	Amount found (μg)	Efficiency (%)
Y	3	2.85	95
Eu	3	2.82	94
Sm	3	2.70	90
Gd	3	2.91	97
Dy	3	2.82	94

Analytical curves

The calibrated solutions were prepared from Specpure Johnson & Matthey Y anp rare earths oxides. A 0.01% stock solution was first prepared by solving the oxides in 8M HCl. Then, dilutions were made in 8M HCl to cover the range of concentrations from 0.05 μg element/ml to 10 μg element/ml. Equal amounts of Zr were added to the final solutions as internal standard; 3 ml of each solution were mixed with 0.5 g graphite powder and the mixture dried up at 160°. 20 mg of NaCl were added as distillation carrier (4%) and mixed with the graphite sample.

50 mg of the dried mixture were placed in the anode crater and excited as indicated below. The electrodes for each calibration mixture contained 0.015, 0.03, 0.3, and 3 μg of each element.

Spectrographic parameters were the following:

Spectrograph: Plane grating 2m, PGS-2 Carl Zeiss Jena;

Grating: 650 lines/mm, blazed at 3000 Å, 1st order;

Dispersion: 7.4 Å/mm;

Slit: 8–15 μ;

Plates: Gevaert 23 D 56, ORWO WO 1. Calibrated by the 6-step filter of the spectrograph;

Excitation : D. c. arc from an ABR-3 Unit (Carl Zeiss Jena). The discharge was carried out in Ar + O_2 atmosphere.

Electrodes : High purity graphite (Pechiney and T-O VEB Electrokohle) ; lower—anode, Ø 5 mm with a Ø 3×6 mm crater ; upper—cathode, conic shape, 60° ; analytical gap, 5 mm.

Carrier : NaCl, 4 %.

Current : 6 A.

Time of gas passing before exposure : 20 min.

Flow rate : Ar 18 l/min, O_2 12 l/min.

Exposure time : 30 sec ; region 2.5 mm below the cathode tip.

Analytical lines. The analytical lines chosen were as follows (in Å) :

Y : 3242.28 ; 3327.88
Eu : 3907.11 ; 3971.90
Sm : 4390.87 ; 4424.34
Gd : 3422.46 ; 3646.19
Dy : 4000.45

All these lines except Y 3242.28 Å, Sm 4424.34 Å, and Gd 3422.46 Å are sufficiently sensitive and have measurable intensities for 0.015 μg element/electrode. For the remaining lines the lower detection limit lies around 0.03 μg/electrode. The lines of Zr at 3391.98 and 3991.13 Å were used as internal standard lines.

Analytical curves were drawn by plotting $\log\left(\frac{I_{\text{element}}}{I_{\text{Zr}}}\right)$ *vs.* $\log C$ (in μg/electrode). The intensities were estimated by measuring photometrically the blackening of the lines and converting them into intensities by use of a calibrating curve for the emulsion. The lower limit of quantitative detection was chosen at a point where the slope of the analytical curve becomes greater than about 0.5. These detection limits are listed in table 2 (in ppm relative to the U_3O_8 sample).

Table 2

Detection limits * and relative errors

Element	Detection limit (ppm)**		Relative error (%)
	Lower	Upper	
Y	0.16	2.4	40
Eu	0.17	2.5	40
Sm	0.12	2.5	40
Gd	0.45	3.0	40
Dy	0.15	2.8	40

* The lower detection limit was chosen at a point on the analytical curve where the relative error becomes less then 40%. Lover concentrations may be occasionaly detected in a semiquantitative way.

**Relative to U_3O_8.

The relative errors were estimated on the basis of 5 measured spectra for each calibrating solution.

We consider that this method, adapted from other works of a similar goal, may be usefully applied for routine laboratory determinations of the purity of uranium oxides, either for intermediary samples during technological processes of their preparation, or for the final product to be used in reactors.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1291–1296 (1971)

A TREATMENT OF THE CONCENTRATION OVERPOTENTIAL USING THE THERMODYNAMICS OF IRREVERSIBLE PROCESSES

VALERIA PETRESCU and S. PETRESCU

Polytechnic Institute, str. Polizu 1, Bucharest, Romania

Received December 11, 1970

The concentration overpotential in aqueous solutions with an excess of an indifferent electrolyte is studied using the thermodynamics of irreversible processes. One gets an expression for the concentration overpotential

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{I}{I_L}\right)$$

which is in perfectly agreement with the result obtained by elementary theory.

★

The concentration overpotential is an electrode process which appears when a finite current flows across an electrode — solution interface.

The finite current means a movement of the ions towards the electrode with a finite speed. This sort of movement, (with finite speed), can be considered as a thermodynamical flux from the point of view of irreversible thermodynamics. This flux is the effect of the presence of a certain cause in the system, namely a thermodynamical force.

In order to study a nonequilibrium process, using the irreversible thermodynamics it is necessary to find out the expressions for the thermodynamical fluxes and forces, which occur in the system, and than to use the linear relations between forces and fluxes, and also Onsager's reciprocal relations.

The forces and fluxes can be determined only from the entropy production expressions of the studied process.[1-3]

---

[1] I. Prigogine, "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes", Charles C. Thomas Publisher, USA, 1955.

[2] K. Guminski, "Termodinamica proceselor ireversibile", Ed. Academiei R.S.R., Bucharest, 1964.

[3] S. R. De Groot and P. Mazur, "Non-equilibrium Thermodynamics", Amsterdam, 1962, p. 407.

Therefore, the first step in our study will be to find out the entropy production expression in the concentration overpotential process.

As known, the concentration overpotential results from the existence of a concentration gradient of the ions in the vicinity of the electrode-solution interface. The concentration of the ions which deposit on the electrode varies from the value $\bar{c}$ in the bulk of solution to the value c_e in the vicinity of the electrode-solution interface (Fig. 1).

We can write Gibbs equation for the thermodynamical system illustrated schematically in figure 1.

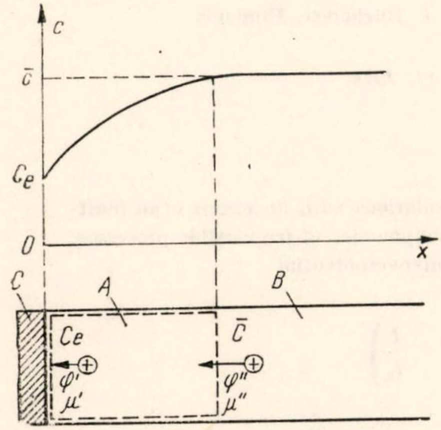


Fig. 1.— Schematic illustration of the thermodynamical system studied

c — ionic concentration; x — distance from surface of cathode. C — cathode; A — the zone of diffusion layer; B — the bulk of solution.

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{P}{T}\mathrm{d}V - \left(\frac{\mu'}{T}\mathrm{d}n' - \frac{\bar{\mu}''}{T}\mathrm{d}n''\right) \tag{1}$$

where :

dS — the entropy change of the system in the time interval $d\tau$;

dU — internal energy change of the system in the time interval $\mathrm{d}\tau$;

pdV — mechanical work done by (or on) the system;

$\bar{\mu}'$, $\bar{\mu}''$ — chemical potentials, in the vicinity of the electrode and in the bulk of solution, respectively;

dn', $\mathrm{d}n''$ — mole number change in zones C and B, respectively in the time interval $\mathrm{d}\tau$;

T — absolute temperature of the system;

p — pressure which acts on the system.

In order to calculate the entropy production we have to write down the energy change of the system and to replace it in equation (1). In accordance with the first law of thermodynamics :

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - pdV + dW_e \tag{2}$$

where :

$\mathrm{d}Q$ — reversible heat transfer of the system with the environment;

dW_e — electric work done on the system by passing current I.

Electric work is equal to the product between the transported charge $I.\mathrm{d}\tau$ and the electrical potential difference $\Delta\varphi = \varphi' - \varphi''$

$$dW_e = I \cdot \Delta\varphi \cdot \mathrm{d}\tau \tag{3}$$

Using Faraday's law the current I can be expressed in the following way

$$I = - zF \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\tau} \tag{4}$$

In the steady state, we can write

$$\mathrm{d}n = \mathrm{d}n' = \mathrm{d}n'' \tag{5}$$

which means that the number of ions which pass from the zone B to A is equal to the number of ions deposited on the electrode (C).
Replacing equation (2) in (1) and taking into account (3), (4) and (5) we obtain :

$$dS = \frac{\mathrm{d}Q}{T} - \frac{\overline{\mu}' - \overline{\mu}''}{T}\,\mathrm{d}n - \frac{zF}{T} \cdot \Delta\varphi \cdot \mathrm{d}n \tag{6}$$

In this equation we denote the term

$$dS_e = \frac{dQ}{T} \tag{7}$$

which represents the entropy change caused by the reversible heat transfer with the environment. In accordance with the second law of thermodynamics :

$$dS = dS_e + dS_i \tag{8}$$

where dS_i — is the entropy change caused by the irreversible processes which take place in the system. If we compare (6) with (8), it results :

$$dS_i = - \frac{\overline{\mu}' - \overline{\mu}''}{T}\,\mathrm{d}n - \frac{zF}{T}\,\Delta\varphi \cdot \mathrm{d}n \tag{9}$$

Dividing this equation by the time interval $\mathrm{d}\tau$, when the entropy change dS_i occurs, we obtain the entropy production for the studied process :

$$\sigma = \frac{dS_i}{d\tau} = - \frac{\Delta\overline{\mu}}{T} \cdot \frac{dn}{d\tau} - \frac{zF}{T} \cdot \Delta\varphi \cdot \frac{dn}{d\tau} \tag{10}$$

The following equation of the thermodynamics gives the chemical potential variation :

$$\Delta\overline{\mu} = V\,\Delta p - S\,\Delta T + \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial\overline{\mu}}{\partial c_j}\,\Delta c_j \tag{11}$$

If we consider that the electrolysis takes place isothermally and isobarically, it results for one species of ions :

$$\Delta\overline{\mu} = \frac{\partial\overline{\mu}}{\partial c}\cdot\Delta c \tag{12}$$

thus equation (9) becomes :

$$\sigma = -\frac{1}{T}\left[\frac{\partial\overline{\mu}}{\partial c}\cdot\frac{\Delta c}{zF} + \Delta\varphi\right] zF\,\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\tau} \tag{13}$$

In the phenomenological thermodynamics of irreversible processes the entropy production is expressed as a sum of products between forces X_i and fluxes J_i :

$$\sigma = \Sigma X_i\, J_i \tag{14}$$

Comparing (14) with (13) we find the expressions of thermodynamical force and flux, for the studied process :

$$J = -zF\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\tau} = I \tag{15}$$

$$X = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\overline{\mu}}{\partial c}\cdot\frac{\Delta c}{zF} + \Delta\varphi\right] \tag{16}$$

As can be seen, the thermodynamical flux is precisely the electric current, while the thermodynamical force is a sum of two terms; the former brought about by the concentration gradient, the latter by the electrical potential gradient. In accordance with the basic assumption of phenomenological thermodynamics of irreversible processes, there exists a linear relationship between the flux and the force :

$$J = LX \tag{17}$$

Hence, for the case under investigation :

$$I = \frac{L}{T}\left[\frac{\partial\overline{\mu}}{\partial c}\cdot\frac{\Delta c}{zF} + \Delta\varphi\right] \tag{18}$$

where L is the phenomenological coefficient which can be determined only experimentally or in some cases using statistical methods.

The electrical field $\Delta\varphi$ has an important influence only for the case in which the diffusion layer (A) has a reduced conductibility. On the contrary, if the diffusion layer has no reduced conductivity, the influence of the electrical field gradient $\Delta\varphi$ can be neglected as a thermodynamical force, as compared to the influence of the chemical potential gradient $\Delta\mu$. This is the case (e.g. in polarography) when an excess of an indifferent electrolyte is introduced into the solution which determines $\Delta\varphi \rightarrow 0$. For such a case,

$$I = \frac{L}{T} \cdot \frac{\partial \overline{\mu}}{\partial c} \cdot \frac{\Delta c}{zF} \tag{19}$$

results from (18).
From the classical expression for the chemical potential

$$\mu = \mu_0 + \frac{RT}{zF} \ln c \tag{20}$$

the partial derivative:

$$\frac{\partial \mu}{\partial c} = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{c}, \tag{21}$$

can be deduced.
Δc from equation (19), represents the difference:

$$\Delta c = \overline{c} - c_e \tag{22}$$

in accordance with figure 1.

Than, using (21) and (22), equation (19) becomes:

$$I = \frac{L}{T} \cdot \frac{RT}{(zF)^2} \cdot \frac{\Delta c}{c} = K \frac{\overline{c} - c_e}{\overline{c}} \tag{23}$$

As the current I increasses, the value of the concentration c_e decreases. The zero value of c_e corresponds to a maximum value of the current, which is termed the limiting current I_L

$$I_L = K \tag{24}$$

Therefore, equation (23) can be written as:

$$I = I_L \frac{\overline{c} - c_e}{\overline{c}} \tag{25}$$

From this relation we obtain:

$$\frac{c_e}{\bar{c}} = 1 - \frac{I}{I_L} \tag{26}$$

As it is known [5,6] the concentration overpotential η_c is defined as the difference between the electrode potential e_e calculated with an ionic concentration c_e (in the vicinity of the electrode), and the reversible electrode potential e_r calculated with the ionic concentration $\bar{c}$ (in the bulk of the solution):

$$\eta_c = e_e - e_r = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_e}{\bar{c}} \tag{27}$$

Substituting (26) in this equation (27), we obtain finally

$$\eta_c = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{I}{I_L}\right) \tag{28}$$

The same equation is obtained in literature on the other pathways. [4-6]

We finally remark that using the phenomenological thermodynamics of irreversible processes we could obtain the expression of the concentration overpotential (28), as expected while taking into account the following: the proof of expression (28) existing in literature [4-6] is based on the use of the diffusion equation which is a particular case of the linearity relations flux-force. The phenomenological irreversible treatment has the following advantages: the cause and the effect in the development of the process are rendered evident, the treatment becoming thus more intuitive; the solution of the problem is placed in its adequate field, namely in the domain of irreversible thermodynamics.

---

[4] I. A. Atanasiu and G. Facsko, "Electrochimie", Ed. tehnică, Bucharest, 1958.

[5] K. J. Vetter, "Electrochemische Kinetic", Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961, p. 142.

[6] G. Kortüm and J. O'M. Bockris, "Textbook of Electrochemistry", vol. 2 Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Houston, London, New York, 1951.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1297 – 1313 (1971)

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS BIMOLÉCULAIRES SUPERFICIELLES EN COURANT, ACCOMPAGNÉES D'UNE AUGMENTATION DU NOMBRE DE MOLÉCULES

E. I. SEGAL

Chaire de Théorie cinétique de la matière et de cinétique chimique
Université de Bucarest, 13, Bd, Republicii

Reçu le 21 janvier 1971

On présente un calcul cinétique des réactions superficielles d'ordre deux, en courant, accompagnées d'une augmentation du nombre de molécules, en tenant compte de l'effet de la fraction de surface libre dans l'équation cinétique différentielle.

Dans deux notes antérieures, [1,2] on a présenté quelques résultats concernant la cinétique des réactions superficielles d'ordre un, en courant, en tenant compte de l'influence de la fraction de surface libre. On a analysé deux méthodes de déduction et d'intégration des équations cinétiques différentielles selon Frost [3] et Pantchenkov [4] et on est arrivé à la conclusion que les deux méthodes sont équivalentes. On peut généraliser les résultats obtenus pour des processus d'ordre cinétique, supérieur, surtout pour ceux accompagnés d'une augmentation du nombre de molécules où il est indispensable de tenir compte de l'effet de la fraction de surface libre. Ces processus constituent des réactions isolées ou bien des étapes élémentaires des réactions successives ou enchaînées.

Comme première phase de généralisation, on se propose de présenter, dans cette note, une étude cinétique formelle des réactions superficielles d'ordre deux, en courant. La contribution de la fraction de surface libre sera introduite dans l'équation cinétique différentielle, basée sur le modèle de Frost. [5]

Dans ce but, on considère, d'après l'auteur précité, une réaction superficielle d'ordre deux, de forme générale :

$$A_1 + A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 + \ldots + \nu_i A_i \qquad \text{(I)}$$

On note ensuite avec n la différence $\sum_{3}^{i} \nu_i - 2$, différence qui symbolise la variation des coefficients stœchiométriques de la réaction (I). Plus

---

[1] E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, (sous presse)

[2] E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, (sous presse)

[3] A. V. Frost, « Trudy po kinetike i katalizu », Izdatelstvo Akademii Nauk, S.S.S.R., Moscou, 1956, p. 210.

[4] G. M. Pantchenkov, «Gheter oghennyi kataliz v khimicheskoi promyshlennosti », Goshimizdat, Moscou 1955, p. 291.

[5] I. P. Lapin et A. V. Frost, *Zhur. fiz. Khim.*, **25**, 971 (1951).

exactement, pour le cas des réactions superficielles, n représente la variation du nombre des centres d'adsorption à la suite du déroulement de cette même équation.

Les calculs sont basés sur les hypothèses suivantes :

a) la réaction a lieu en phase adsorbée ;

b) c'est la réaction superficielle elle-même qui constitue l'étape limitante ;

c) l'adsorption des réactants et des produits de réaction est langmuirienne ;

d) chaque molécule a besoin, pour être adsorbée, d'un seul centre superficiel ;

e) la vitesse de la réaction superficielle, définie par la quantité de substance qui entre en réaction dans l'unité de temps par unité de surface, ω, est exprimée par la relation :

$$\omega = k_2 \, \theta_1 \, \theta_2 \, \theta_0^n \tag{1}$$

où k_2 représente la constante cinètique, θ_1 et θ_2 — les concentrations superficielles des deux réactants A_1, respectivement A_2, et θ_0 — la fraction de surface libre.

Les points *a*, *b*, *c* et *d* représentent des hypothèses générales et constituent la base des calculs cinétiques effectués par Ballandin et collab.,[6] Frost[3] et Pantchenkov[4]. En ce qui concerne la dernière hypothèse, elle n'a pas été prise en considération dans les modèles élaborés par ces auteurs. Ainsi, par exemple, la vitesse de réaction (I) est exprimée, selon Frost, sous la forme :

$$\omega = k_2 \, \theta_1 \, \theta_2 \tag{1'}$$

où l'effet de la fraction de surface libre est négligé. Ceci n'est pas fondé en principe, étant en désaccord avec le IIe principe de la thermodynamique[7] et d'autre part, conduisant à des expressions intégrales qui ne mettent pas en évidence la dépendance de la constante cinétique de certains paramètres importants du processus.

En tenant compte du caractère langmuirien du processus, les expressions des concentrations superficielles θ_1 et θ_2 des réactants, ainsi que celles de la fraction de surface libre, sont données respectivement par :

$$\theta_1 = \frac{b'_1 p_1}{1 + b'_1 p_1 + b'_2 p_2 + b'_3 p_3 + \ldots + b'_i p_i} \tag{2}$$

$$\theta_2 = \frac{b'_2 p_2}{1 + b'_1 p_1 + b'_2 p_2 + b'_3 p_3 + \ldots + b'_i p_i} \tag{3}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b'_1 p_1 + b'_2 p_2 + b'_3 p_3 + \ldots + b'_i p_i} \tag{4}$$

---

[6] A. A. Balandin, *Zhur. obshchei Khim.*, **12**, 153 (1942).
A. A. Balandin, *Vestnik MGU*, **1957** 137.

[7] S. L. Kiperman, « Vvedenye v kinetiku gheteroghennykh kataliticheskikh reaktsii », Izdatelstvo Nauka, Moscou 1964, p. 134–138.

où b'_1, b'_2, b'_3 ... b'_i et p_1, p_2, p_3, ... p_i, représentent les coefficients d'adsorption et les pressions partielles des réactants, et, respectivement, des produits de réaction.

Notons avec l — la longueur du réacteur tubulaire où est supposée avoir lieu la réaction (I), v_0 — la vitesse spatiale et y — le degré de transformation. Pour généraliser, on considère que l'un des produits de réaction, respectivement le produit A_3, est introduit dans le réacteur avec la vitesse v_3. La quantité de substance qui se transforme dans l'unité de temps, dans une portion infinitésimale de longueur dl du réacteur, est déterminée par l'expression :

$$v_0 \mathrm{d}y = \omega \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}l} \mathrm{d}l \tag{5}$$

où, par définition,

$$\omega = \frac{\partial^2 x}{\partial t\, \partial s}, \tag{6}$$

x étant la quantité de substance qui participe à la réaction, exprimée dans les mêmes unités que v_0, et dS — la surface du catalyseur correspondant à la portion du réacteur de longueur dl.

Soit S_0 la surface correspondant à l'unité de longueur du réacteur. Evidemment,

$$S_0 = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}l} \tag{7}$$

En introduisant cette expression dans (5) et en intégrant, on obtient :

$$S_0 \int_0^l \mathrm{d}l = S_0\, l = v_0 \int_0^v \frac{\mathrm{d}y}{\omega} \tag{8}$$

Le problème se réduit donc à déterminer la dépendance $\omega = \omega\,(y)$ et à intégrer l'expression (8).

Dans ce but, on considère selon Frost, les expressions suivantes pour les nombres de moles des réactants, n_{A_1}, n_{A_2}, et les produits de réaction, n_{A_3}, ... n_{Ai} :

$$\left.\begin{aligned}
n_{A_1} &= v_0 - v_0 y = v_0\,(1 - y)\\
n_{A_2} &= f v_0 - v_0 y = v_0\,(f - y)\\
n_{A_3} &= \delta v_0 + v_0 \nu_3 y = v_0\,(\delta + \nu_3 y)\\
n_{A_4} &= v_0\, \nu_4\, y\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
n_{Ai} &= v_0\, \nu_i\, y
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

où

$$f = \frac{v_2}{v_0} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{v_3}{v_0}$$

Pour généraliser, considérons $f \neq 1$. Le nombre total de moles pour toutes les substances du système est évidemment égal à la somme suivante :

$$\begin{aligned} n_{A_1} + n_{A_2} + n_{A_3} + n_{A_4} + \ldots + n_{A_i} &= \left[1 + f + \delta + \left(\sum_{3}^{i} \nu_i - 2\right) y\right] v_0 = \\ &= (1 + f + \delta + ny)\, v_0 \end{aligned} \tag{10}$$

Dans ces conditions, les pressions partielles des réactants et des produits de réaction peuvent être exprimées de la façon suivante :

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \frac{1 - y}{1 + f + \delta + ny} P \\ p_2 &= \frac{f - y}{1 + f + \delta + n\, y} P \\ p_3 &= \frac{\delta + \nu_3 y}{1 + f + \delta + ny} P \\ p_4 &= \frac{\nu_4\, y}{1 + f + \delta + ny} P \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ p_i &= \frac{\nu_i\, y}{1 + f + \delta + ny} P \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

où P représente la pression totale de tous les gaz du système, en équilibre avec la surface.

Si on introduit dans l'expression (1) de la vitesse de réaction les formules (2), (3) et (4) des concentrations superficielles des réactants θ_1 et θ_2 et, respectivement, de la fraction de surface libre, θ_0, on obtiendra :

$$\omega = k_2 \frac{b'_1\, b'_2\, p_1\, p_2}{(1 + b'_1\, p_1 + b'_2\, p_2 + b'_3\, p_3 + b'_4\, p_4 + \ldots + b'_i\, p_i)^{n+2}} \tag{12}$$

ou bien, en tenant compte des formules (11) :

$$\omega = k_2 b'_1 b'_2 P^2 \cdot \frac{(1-y)(f-y)(1+f+\delta+ny)^n}{\begin{array}{c}[1+f+\delta+ny+b'_1(1-y)P+b'_2(f-y)P+b'_3(\delta+\nu_3 y)P+\\ +b'_4\nu_4 yP+\ldots+b'_i\nu_i yP]^{n+2}\end{array}} \tag{13}$$

En introduisant les notations :

$$\left.\begin{array}{l} b'_1 P = b_1 \\ b'_2 P = b_2 \\ \ldots\ldots \\ b'_i P = b_i \end{array}\right\} \tag{14}$$

l'expression (13) devient :

$$\omega = k_2 b_1 b_2 \frac{(1-y)(f-y)(1+f+\delta+ny)^n}{[1+f+\delta+b_1+b_2 f+b_3\delta+y(n-b_1-b_2+b_3+b_4+\ldots+b_i)]^{n+2}} \tag{15}$$

et peut être simplifiée en notant :

$$\left.\begin{array}{l} 1+f+\delta+b_1+b_2 f+b_3\delta = a \\ n-b_1-b_2+b_3+b_4+\ldots+b_i = b \\ 1+f+\delta = c \end{array}\right| \tag{16}$$

Dans ces conditions :

$$\omega = k_2 b_1 b_2 \frac{(1-y)(f-y)(c+ny)^n}{(a+by)^{n+2}} \tag{17}$$

En introduisant ce résultat dans l'expression (8), on obtient :

$$k_2 S = \frac{v_0}{b_1 b_2}\int_0^y \frac{(a+by)^{n+2}}{(1-y)(f-y)(c+ny)^n}\,\mathrm{d}y \tag{18}$$

Dans la suite des calculs, l'intégrale du second membre de la relation (18) a été notée avec $I(y)$:

$$I(y) = \int_0^y \frac{(a+by)^{n+2}}{(1-y)(f-y)(c+ny)^n}\,\mathrm{d}y \tag{19}$$

Soit $f(y)$ la fonction :

$$f(y) = \frac{(a + by)^{n+2}}{(1 - y)(f - y)(c + ny)^n} \tag{20}$$

qui, en utilisant les notations :

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{c}{n} \\ \beta &= \frac{a}{b} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

devient :

$$f(y) = \frac{b^{n+2}}{n^n} \frac{(y + \beta)^{n+2}}{(y - 1)(y - f)(y + \alpha)^n} \tag{22}$$

En introduisant ce résultat dans (19), on obtient :

$$I(y) = \frac{b^{n+2}}{n^n} \int_0^y \frac{(y + \beta)^{n+2}}{(y - 1)(y - f)(y + \alpha)^n} dy = \frac{b^{n+2}}{n^n} I_1(y) \tag{23}$$

où la fonction

$$\frac{(y + \beta)^{n+2}}{(y - 1)(y - f)(y + \alpha)^n}$$

peut être décomposée comme suit :

$$\frac{(y + \beta)^{n+2}}{(y - 1)(y - f)(y + \alpha)^n} = 1 + \frac{(y + \beta)^{n+2} - (y - 1)(y - f)(y + \alpha)^n}{(y - 1)(y - f)(y + \alpha)^n} \tag{24}$$

La fonction du membre II de la relation (24) peut être décomposée en fractions simples de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \frac{(y + \beta)^{n+2} - (y - 1)(y - f)(y + \alpha)^n}{(1 - y)(f - y)(y + \alpha)^n} &= \frac{A}{1 - y} + \frac{B}{f - y} + \\ &+ \frac{A_1}{y + \alpha} + \frac{A_2}{(y + \alpha)^2} + \ldots + \frac{A_n}{(y + \alpha)^n} \end{aligned} \tag{25}$$

On obtient le coefficient A en multipliant l'expression (25) par $(1 - y)$, pour $y = 1$:

$$A = \frac{(1 + \beta)^{n+2}}{(f - 1)(1 + \alpha)^n} \tag{26}$$

De même, on déduit le coefficient B en multipliant l'expression (25) par $(f - y)$, pour $y = f$:

$$B = \frac{(f + \beta)^{n+2}}{(1 - f)(f + \alpha)^n} \tag{27}$$

Pour déterminer les coefficients A_k, on multiplie l'expression (25) par $(y + \alpha)^n$. On obtient :

$$\frac{(y + \beta)^{n+2} - (1 - y)(f - y)(y + \alpha)^n}{(1 - y)(f - y)} = A\,\frac{(y + \alpha)^n}{1 - y} +$$

$$+ B\,\frac{(y + \alpha)^n}{f - y} + A_1 (y + \alpha)^{n-1} + A_2 (y + \alpha)^{n-2} + \tag{28}$$

$$+ \dots + A_k (y + \alpha)^{n-k} + \dots + A_{n-1} (y + \alpha) + A_n$$

Pour $y = -\alpha$, on obtient :

$$A_n = \frac{(\beta - \alpha)^{n+2}}{(1 + \alpha)(f + \alpha)} \tag{29}$$

On calcule le reste des coefficients en répétant la dérivation de la relation (28) pour $y = -\alpha$:

$$\left.\begin{aligned}
A_{n-1} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\left[\frac{(y + \beta)^{n+2}}{(1 - y)(f - y)}\right]_{y=-\alpha} \\
2A_{n-2} &= \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y}\left[\frac{(y + \beta)^{n+2}}{(1 - y)(f - y)}\right]_{y=-\alpha} \\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\
k!A_{n-k} &= \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}y^k}\left[\frac{(y + \beta)^{n+2}}{(1 - y)(f - y)}\right]_{y=-\alpha}
\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

On continue à dériver jusqu'à une valeur de k égale à $n - 1$, pour laquelle on obtient le coefficient A_1. Le calcul détaillé des dérivées se trouve dans l'annexe présentée à la fin de cette note.

Les coefficients du développement (28) étant à présent tous connus, l'intégrale $I_1(y)$ de l'expression (23) peut être aisément déterminée. En effet,

$$I_1(y) = \int_0^y \frac{(y+\beta)^{n+2}}{(y-1)(y-f)(y+\alpha)^n}\,dy =$$

$$= \int_0^y \left[1 + \frac{(y+\beta)^{n+2} - (y-1)(y-f)(y+\alpha)^n}{(y-1)(y-f)(y+\alpha)^n}\right] dy = \qquad (31)$$

$$= y + \int_0^y \left[\frac{A}{1-y} + \frac{B}{f-y} + \frac{A_1}{y+\alpha} + \frac{A_2}{(y+\alpha)^2} + \ldots + \frac{A_n}{(y+\alpha)^n}\right] dy$$

La dernière expression étant simple à intégrer, on obtient ainsi la fonction $I_1(y)$ sous forme intégrée :

$$I_1(y) = y - A\ln(1-y) - B\ln\frac{f-y}{f} + A_1\ln\frac{y+\alpha}{\alpha} +$$

$$+ A_2\left[\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{y+\alpha}\right] + \frac{A_3}{2}\left[\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{(y+\alpha)^2}\right] + \ldots. + \qquad (32)$$

$$+ \frac{A_n}{n-1}\left[\frac{1}{\alpha^{n-1}} - \frac{1}{(y+\alpha)^{n-1}}\right]$$

En tenant compte de ce résultat et de la formule (23), on obtient pour la fonction $I(y)$ l'expression suivante :

$$I(y) = \frac{b^{n+2}}{n^n}\left\{y - A\ln(1-y) - B\ln\frac{f-y}{f} + A_1\ln\frac{y+\alpha}{\alpha} +\right.$$

$$+ A_2\left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{y+\alpha}\right) + \frac{A_3}{2}\left[\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{(y+\alpha)^2}\right] + \ldots + \qquad (33)$$

$$\left. + \frac{A_n}{n-1}\left[\frac{1}{\alpha^{n-1}} - \frac{1}{(y+\alpha)^{n-1}}\right]\right\}$$

Si on introduit l'expression (33) dans la relation (18), on obtiendra :

$$Sk_2 = \frac{v_0}{b_1 b_2}\frac{b^{n+2}}{n^n}\left\{y - A\ln(1-y) - B\ln\frac{f-y}{f} + A_1\ln\frac{y+\alpha}{\alpha} +\right.$$

$$+ A_2\left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{y+\alpha}\right) + \frac{A_3}{2}\left[\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{(y+\alpha)^2}\right] + \ldots + \qquad (34)$$

$$+ \frac{A_n}{n-1}\left[\frac{1}{\alpha^{n-1}} - \frac{1}{(y+\alpha)^{n-1}}\right]$$

ou bien, en tenant compte des notations (21), ainsi que de la signification des coefficients A et B exprimés par les formules (26) et (27), on aura :

$$\frac{SK'}{v_0} = \frac{b^{n+2}}{n^n} y + \frac{(b+a)^{n+2}}{(f-1)(n+c)^n} \ln \frac{1}{1-y} - \frac{(bf+a)^{n+2}}{(f-1)(nf+c)^n} \frac{f}{f-y} + \frac{b^{n+2}}{n^n} F(y) \tag{35}$$

où $K' = k_2 b_1 b_2$.

Les formules intégrales (34) et (35) peuvent être comparées à la formule de Frost [5] déduite par l'intégration de la relation (1') :

$$SK = D^2 y + \frac{(1+D)^2}{f-1} \ln \frac{1}{1-y} - \frac{(1+Df)^2}{f-1} \ln \frac{f}{f-y} \tag{36}$$

où

$$K = \frac{k_2 b_1 b_2}{(1+f+\delta+b_1+b_2 f+b_3\delta)^2} \tag{37}$$

et

$$D = \frac{n-b_1-b_2+b_3+\ldots+b_i}{1+f+\delta+b_1+b_2 f+b_3 f} \tag{38}$$

En comparant les formules (34) et (36), on constate qu'il est possible de négliger les termes qui multiplient les coefficients $A_2 \ldots A_n$, mais non celui qui multiplie le coefficient A_1. De même, en appliquant les relations (35) et (36), on obtient des formules différentes pour le calcul de la constante cinétique k_2, ainsi que de la dépendance entre k_2 et la pression totale P.

Un grand nombre des réactions d'ordre deux ont la forme :

$$2A_1 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 + \ldots + \nu_i A_i \tag{II}$$

La vitesse de réaction (II) est évidemment exprimée par :

$$\omega = k_2\, \theta_1^2\, \theta_0^n \tag{39}$$

où

$$\theta_1 = \frac{b'_1 p_1}{1+b'_1 p_1+b'_3 p_3+b'_4 p_4+\ldots+b'_i p_i} \tag{40}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1+b'_1 p_1+b'_3 p_3+b'_4 p_4+\ldots+b'_i p_i} \tag{41}$$

n ayant la même signification que dans le cas antérieur. Les formules (9) pour le calcul des quantités de gaz du système sont aussi valables dans ce cas, en précisant que $n_{A_2} = 0$.

Dans ces conditions, $\sum n_{A_i} = (1 + \delta + ny)\,v_0$ et les pressions partielles peuvent être calculées à l'aide des relations :

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \frac{1 - y}{1 + \delta + ny} P \\ p_3 &= \frac{\delta + \frac{\nu_3}{2} y}{1 + \delta + ny} P \\ p_4 &= \frac{\frac{\nu_4}{2} y}{1 + \delta + ny} P \\ &\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ &= \frac{\frac{\nu_i}{2} y}{1 + \delta + ny} P \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Si on introduit les expressions (40) et (41) dans la relation (39) en tenant compte des formules (42) et en notant

$$\left.\begin{aligned} b_1' p &= b_1 \\ b_i' \frac{\nu_i}{2} p &= b_i \end{aligned}\right\} \quad (43),$$

on obtiendra :

$$\omega = k_2 b_1^2 \frac{(1 - y)^2 (1 + \delta + ny)^n}{[1 + \delta + b_1 + b_3\delta + y\,(n + b_1 + b_3 + b_4 + \ldots + b_i)]^{n+2}} \tag{44}$$

L'expression (44) peut être simplifiée en notant :

$$\left.\begin{aligned} &1 + \delta + b_1 + b_3\delta = a \\ &n - b_1 + b_3 + b_4 + \ldots + b_i = b \\ &1 + \delta = c \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Donc :

$$\omega = k_2 b_1^2 \frac{(1-y)^2 (c+ny)^n}{(a+by)^{n+2}} \tag{46}$$

En introduisant cette expression de la vitesse de réaction ω dans l'équation (8) on obtiendra :

$$S k_2 = \frac{v_0}{b_1^2} \int_0^v \frac{(a+by)^{n+2}}{(1-y)^2 (c+ny)^n} \mathrm{d}y \tag{47}$$

En calculant comme précédemment l'intégrale $I(y)$ ·

$$I(y) = \int_0^v \frac{(a+by)^{n+2}}{(1-y)^2 (c+ny)^n} \mathrm{d}y \tag{48}$$

on obtient :

$$I(y) = \frac{b^{n+2}}{n^n} I_1(y) \tag{49}$$

où

$$I_1(y) = \int_0^v \frac{(y+\beta)^{n+2}}{(y-1)^2 (y+\alpha)^n} \mathrm{d}y \tag{50}$$

les constantes α et β étant exprimées par les formules (21). Pour calculer l'intégrale $I_1(y)$, on utilise la forme suivante de la fonction

$$\frac{(y+\beta)^{n+2}}{(y-1)^2 (y+\alpha)^n}:$$

$$\frac{(y+\beta)^{n+2}}{(y-1)^2 (y+\alpha)^n} = 1 + \frac{(y+\beta)^{n+2} - (y-1)^2 (y+\alpha)^n}{(y-1)^2 (y+\alpha)^n} \tag{51}$$

et on développe en fractions simples la fonction de y du membre II de la relation (51) :

$$\frac{(y+\beta)^{n+2} - (1-y)^2 (y+\alpha)^n}{(1-y)^2 (y+\alpha)^n} = \frac{A}{1-y} + \frac{B}{(1-y)^2} + \frac{A_1}{y+\alpha} + \\ + \frac{A_2}{(y+\alpha)^2} + \dots + \frac{A_n}{(y+\alpha)^n} \tag{52}$$

En multipliant l'expression (52) par $(1-y)^2$, on obtient :

$$\frac{(y+\beta)^{n+2}-(1-y)^2(y+\alpha)^n}{(y+\alpha)^n}=A(1-y)+B+\frac{A_1}{(y+\alpha)}(1-y)^2+$$

$$+\frac{A_2}{(y+\alpha)^2}(1-y)^2+\ldots+\frac{A_n}{(y+\alpha)^n}(1-y)^2 \tag{53}$$

Pour $y=1$, on déduit le coefficient B :

$$B=\frac{(1+\beta)^{n+2}}{(1+\alpha)^n} \tag{54}$$

De même, la dérivée de l'expression (53) par rapport à y, pour $y=1$, permet de déterminer le coefficient A :

$$A=\frac{(1+\beta)^{n+1}\,[n\beta-\alpha(n+2)-2]}{(1+\alpha)^{n+1}} \tag{55}$$

On obtient le reste des coefficients par un procédé de calcul similaire à celui utilisé dans le cas précédent, dont l'application conduit à une formule générale de calcul de la forme suivante :

$$A_{n-k}=\frac{1}{k!}\,\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}y^k}\left[\frac{(y+\beta)^{n+2}}{(1-y)^2}\right]_{y=-\alpha} \tag{56}$$

En connaissant les coefficients A, B, A_1, ... A_n, l'intégrale $I_1(y)$ définie par la relation (50) peut être facilement effectuée. On obtient :

$$I_1(y)=y-A\ln(1-y)+B\left(\frac{1}{1-y}-1\right)+A_1\ln\frac{y+\alpha}{\alpha}+$$

$$+A_2\left(\frac{1}{\alpha}-\frac{1}{y+\alpha}\right)+\frac{A_3}{2}\left[\frac{1}{\alpha^2}-\frac{1}{(y+\alpha)^2}\right]+\ldots+ \tag{57}$$

$$+\frac{A_n}{n-1}\left[\frac{1}{\alpha^{n-1}}-\frac{1}{(y+\alpha)^{n-1}}\right]$$

Dans ces conditions, en tenant compte de la relation (49), l'expression (47) devient :

$$Sk_2=\frac{v_0}{b_1^2}\,\frac{b^{n+2}}{n^n}\left\{y-A\ln(1-y)+B\left(\frac{1}{1-y}-1\right)+A_1\ln\frac{y+\alpha}{\alpha}+\right.$$

$$+A_2\left(\frac{1}{\alpha}-\frac{1}{y+\alpha}\right)+\frac{A_3}{2}\left[\frac{1}{\alpha^2}-\frac{1}{(y+\alpha)^2}\right]+\ldots+ \tag{58}$$

$$\left.+\frac{A_n}{n-1}\left[\frac{1}{\alpha^{n-1}}-\frac{1}{(y+\alpha)^{n-1}}\right]\right\}$$

Considérons maintenant le cas des réactants A_1 et A_2 (dans l'équation chimique générale I), introduits dans le réacteur avec des vitesses égales.

Dans ces conditions :

$$f = 1$$

$$n_{A_1} = n_{A_2} = v_0 (1 - y) \tag{59}$$

$$n_{A_i} = 2 + \delta + ny \tag{60}$$

$$\left.\begin{aligned}
p_1 = p_2 &= \frac{1 - y}{2 + \delta + ny} P \\
p_3 &= \frac{\delta + \nu_3 y}{2 + \delta + ny} P \\
p_4 &= \frac{\nu_4 y}{2 + \delta + ny} P \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
p_i &= \frac{\nu_i\, y}{2 + \delta + ny} P
\end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Les concentrations superficielles, θ_1 et θ_2, ainsi que la fraction de surface libre, θ_0, s'expriment évidemment par les mêmes relations (2), (3) et (4), donc n garde la même signification que dans les cas antérieurs.

Dans ces conditions, le calcul de la vitesse de réaction à l'aide de la formule générale (1) nous conduit à l'expression suivante :

$$\omega = k_2\, b_1\, b_2 \frac{(1-y)^2 (2+\delta+ny)^n}{[2+\delta+b_1+b_2+b_3\delta+y\,(n-b_1-b_2+b_3+b_4+\ldots+b_i)]^{n+2}} \tag{62}$$

les coefficients b_1, b_2 ... b_i étant exprimés par les formules (14).

En introduisant les notations :

$$\begin{aligned}
a &= 2 + \delta + b_1 + b_2 + b_3\delta \\
b &= n - b_1 - b_2 + b_3 + b_4 + \ldots + b_i \\
c &= 2 + \delta
\end{aligned} \tag{63}$$

l'expression (62) se simplifie comme suit :

$$\omega = k_2 b_1 b_2 \frac{(1 - y)^2 (c + ny)}{(a + by)^{n+2}} \tag{64},$$

devenant similaire à la relation (46). C'est pourquoi, sans reprendre les calculs qui s'effectuent de façon similaire, on peut donner directement le résultat sous forme de formule intégrale :

$$\begin{aligned} Sk_2 = \frac{v_0}{b_1 b_2} \frac{b^{n+2}}{n^n} \Bigg\{ & y - A \ln (1 - y) + B\left(\frac{1}{1 - y} - 1\right) + \\ & + A_1 \ln \frac{y + \alpha}{\alpha} + A_2\left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{y + \alpha}\right) + \frac{A_3}{2}\left[\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{(y + \alpha)^2}\right] + \\ & + \ldots + \frac{A_n}{n - 1}\left[\frac{1}{\alpha^{n-1}} - \frac{1}{(y + \alpha)^{n-1}}\right]\Bigg\} \end{aligned} \tag{65}$$

où les coefficients A, B, A_1, A_2 ... A_n ont les significations connues.

En comparant la formule (65) et la formule (36) établie par Frost, on constate l'apparition de différences entre les procédés de calcul des constantes cinétiques, à partir du troisième terme en y. Il faut d'autant plus souligner cette observation, que Frost a utilisé la relation (36) pour la cinétique de la réaction entre l'oxyde de messitile et l'eau, quand les deux réactants ont été introduits dans le réacteur avec la même vitesse. Même sans tenir compte de l'effet de la fraction de surface libre, dans ce cas, il aurait été nécessaire d'utiliser une formule cinétique intégrale déduite spécialement pour $f = 1$, formule qui ressemblerait à celle pouvant être obtenue en considérant les trois premiers termes en y dans la relation (65).

En conclusion, on remarque que les relations (35), (58) et (65) qui peuvent être utilisées pour la description cinétique intégrale de certaines réactions superficielles d'ordre deux, en courant, sont plus générales et en même temps plus fondées en principe que la relation (36) où l'on ne tient pas compte de l'intervention de la fraction de surface libre dans l'équation cinétique différentielle. Les formules peuvent être utilisées surtout pour les processus qui ont lieu en même temps que l'augmentation du nombre de molécules, comme par exemple la décomposition de l'hydrazine[8] sur des métaux, ou bien certaines réactions pour lesquelles on envisage un mécanisme bimoléculaire.[9]

---

[8] E. Lieber et F. L. Morritz, *Adv. Catalysis*, **5**, 450 (1953).
D. Fătu et E. Segal, *Analele Universităţii Bucureşti*, **18**, 97 (1969).

[9] V. E. Vaserberg, *Problemy kinetiki i kataliza*, **12**, 229 (1968).

ANNEXE

Pour calculer la dérivée :

$$\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}y^k}\left[\frac{(y+\beta)^{n+2}}{(1-y)(f-y)}\right]=\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}y^k}\left[\frac{(y+\beta)^{n+2}}{(y-1)(y-f)}\right] \tag{A.1}$$

il est utile d'écrire l'expression à dériver sous la forme d'un produit de deux facteurs :

$$\frac{(y+\beta)^{n+2}}{(y-1)(y-f)}=(y+\beta)^{n+2}\left[\frac{1}{y-1}\cdot\frac{1}{y-f}\right] \tag{A.2}$$

Dans ce cas, en appliquant la formule de Leibnitz pour le calcul de la dérivée d'ordre k d'un produit[10] :

$$[f(y)\,g(y)]^{(k)}=\sum_{i=0}^{k} C_k^i\, f^{(k-i)}_{(y)}\, g^{(i)}_{(y)} \tag{A.3}$$

pour

$$f(y)=(y+\beta)^{n+2}$$

et

$$g(y)=\frac{1}{(y-1)(y-f)}$$

on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}y^k}(y+\beta)^{n+2}\frac{1}{(y-1)(y-f)}=\sum_{i=0}^{k} C_k^i\frac{\mathrm{d}^{k-i}}{\mathrm{d}y^{k-i}}(y+\beta)^{n+2}\cdot$$

$$\frac{\mathrm{d}^i}{\mathrm{d}y^i}\left[\frac{1}{(y-1)(y-f)}\right] \tag{A.4}$$

où :

C_k^i représente le symbole usuel pour les combinaisons de k objets, i à i,

$$\frac{\mathrm{d}^{k-i}}{\mathrm{d}y^{k-i}}(y+\beta)^{n+2}=A^{k-i}_{n+2}(y+\beta)^{n+2-k+i} \tag{A.5}$$

et

la dernière dérivée de l'expression (A.4) peut être calculée en appliquant de nouveau la formule de Leibnitz :

$$\frac{\mathrm{d}^i}{\mathrm{d}y^i}\left(\frac{1}{y-1}\,\frac{1}{y-f}\right)=\sum_{j=0}^{i} C_i^j\,\frac{\mathrm{d}^j}{\mathrm{d}y^j}\left(\frac{1}{y-1}\right)\frac{\mathrm{d}^{i-j}}{\mathrm{d}y^{i-j}}\left(\frac{1}{y-f}\right) \tag{A.6}$$

---

[10] V. Smirnov, « Cours de mathématiques supérieures », Tome I, Ed. Mir, Moscou 1969, p. 132.

En général,

$$\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}y^n}\left(\frac{1}{y+a}\right)=\frac{(-1)^n\, n\,!}{(y+a)^{n+1}}$$

ainsi que

$$\frac{\mathrm{d}^j}{\mathrm{d}y^j}\left(\frac{1}{y-1}\right)=\frac{(-1)^j\, j\,!}{(y-1)^{j+1}} \tag{A.7}$$

et

$$\frac{\mathrm{d}^{i-j}}{\mathrm{d}y^{i-j}}\left(\frac{1}{y-f}\right)=\frac{(-1)^{i-j}\,(i-j)\,!}{(y-f)^{i-j+1}} \tag{A.8}$$

En introduisant les expressions (A.7) et (A.8) dans (A.6), on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}^i}{\mathrm{d}y^i}\left(\frac{1}{y-1}\cdot\frac{1}{y-f}\right)=\sum_{j=0}^{i} C_i^j\,(-1)^i\, j\,!\,(i-j)\,!\,\frac{1}{(y-1)^{j+1}\,(y-f)^{i-j+1}} \tag{A.9}$$

Grâce à ce résultat et à l'expression (A.5), (A.4) devient :

$$\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}y^k}\left[(y+\beta)^{n+2}\,\frac{1}{(y-1)\,(y-f)}\right]=$$

$$=\sum_{i=0}^{k}\sum_{j=0}^{i} C_k^i\, C_i^j\, A_{n+2}^{k-i}\,(-1)^i j\,!\,(i-j)\,!\,\frac{(y+\beta)^{n-k+i+2}}{(y-1)^{j+1}\,(y-f)^{i-j+1}} \tag{A.10}$$

En ce qui concerne la dérivée d'ordre k

$$\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}y^k}\left[\frac{(y+\beta)^{n+2}}{(1-y)^2}\right]$$

qui permet de calculer les coefficients A_{n-k} apparus dans le développement (53), celle-ci peut être aisément calculée par le même procédé. En effet, en appliquant la formule de Leibnitz :

$$\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}y^k}\left[(y+\beta)^{n+2}\,\frac{1}{(1-y)^2}\right]=\sum_{i=0}^{k} C_k^i\,\frac{\mathrm{d}^{k-i}}{\mathrm{d}y^{k-i}}\,(y+\beta)^{n+2}\,\frac{\mathrm{d}^i}{\mathrm{d}y^i}\,\frac{1}{(y-1)^2} \tag{A.11}$$

Si on tient compte de la relation évidente :

$$\frac{\mathrm{d}^i}{\mathrm{d}y^i}\,\frac{1}{(y-1)^2}=(-1)^i\,\frac{(i+1)\,!}{(y-1)^{2+i}} \tag{A.12}$$

ainsi que de la relation (A.5), la formule (A.11) deviendra :

$$\frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}y^k}(y+\beta)^{n+2}\frac{1}{(1-y)^2}=\sum_{i=0}^{k}C_k^i\,A_{n+2}^{k-i}\,(y+\beta)^{n+2-k+i}\,(-1)^i\,\frac{(i+1)\,!}{(y-1)^{2+i}} \tag{A.13}$$

CONCLUSIONS

Le calcul cinétique formel des réactions superficielles de second ordre, en courant, en tenant compte de l'effet de la fraction de surface libre, conduit à des formules intégrales rigoureuses et en bon accord avec la théorie générale des réactions superficielles.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1315–1321 (1971)

SUR LE MÉCANISME DES PROCESSUS DANS LES VERRES PHOTOCHROMIQUES

P. BALTĂ, EUGENIA BALTĂ L. DOLLINGHER

et

Institut Polytechnique de Bucarest
1, str. Polizu

Institut de Recherches pour Matériaux
de Construction, 136, Calea Griviţei

Reçu le 7 août 1970

Un modèle énergétique du processus de variation de la transparence des verres phototropiques, sous l'influence des radiations, est présenté. La diminution de la transparence lors de l'irradiation par UV est discutée sur la base du mécanisme du transfert de charge. On étudie le comportement des verres à silicates purs et de ceux ayant une teneur quelconque en ions de métaux transitionnels. On met en évidence l'influence de la nature des ligands et de la composition du verre sur la position de la limite du domaine d'absorption en UV. Sont également discutées les idées actuelles sur le mécanisme de la décoloration thermique et optique.

Les verres photochromiques trouvent continuellement de nouvelles utilisations dans les domaines les plus variés de la science et de la technique. En plus des utilisations bien connues, sous forme de plaques ou lentilles à transparence variable ou comme matériaux photographiques de type particulier, dernièrement on a essayé l'utilisation de ces verres dans le domaine de la holographie, pour les mémoires, [1,2] etc.

Les préoccupations des auteurs pour ces verres ont commencé il y a plusieurs années, [3,4] dans le but d'obtenir des matériaux à performances optimales, aussi bien que d'élucider le mécanisme des processus ayant lieu sous l'influence des radiations.

On essaie ci-dessous d'interpréter ces processus sur la base des connaissances accumulées dans d'autres domaines de la chimie et de la physique.

---

[1] J. P. Kirk, *Apll. Opt.*, **3**, 1684 (1966).
[2] W. J. Baldwin, *Apll. Opt.*, **4**, 1428 (1967).
[3] P. Baltă, E. Rusu et D. P. Nicolescu, *Ind. Uşoară*, **1968**, 752.
[4] P. Baltă et L. Dollingher, Communication faite au 39e Congrès International de Chimie Industrielle, Bucarest, sept. 1970, publiée dans les travaux du Congrès, Tome 3–11/16.

MODÈLE ÉNERGÉTIQUE DU PHOTOCHROMISME

Il est bien connu que l'interaction des radiations UV avec une substance a, généralement, comme effet, un transfert de charge. La radiation détermine l'apparition des photoélectrons qui peuvent se fixer dans certains défauts du réseau (pièges) ou bien être captés par certains ions existants éventuellement dans le verre ; dans les deux cas ils donnent naissance à des centres de couleur qui absorbent l'énergie dans le domaine visible du spectre.

Du point de vue énergétique, le processus peut être discuté à l'aide du schéma donné figure 1. Avant l'irradiation, le système se trouve à l'état de basse énergie E_1. Les électrons mis en liberté sous l'action de la radiation peuvent déterminer le passage du système à un état énergétique supérieur (E_3), s'ils reçoivent suffisamment d'énergie pour pouvoir dépasser la barrière E_2. Il en résulte que, pour former des centres de couleur, la radiation incidente doit être capable de céder aux électrons une énergie ΔE_1. L'état de haute énergie E_3 n'est pas stable. Pour revenir au niveau inférieur initial, le système doit recevoir l'énergie ΔE_2. Cette énergie, généralement assez petite, est obtenue sur le compte des radiations du domaine visible ou des fluctuations thermiques. Habituellement tous ces facteurs agissent en même temps, de sorte que la transparence du verre à un moment donné résulte des processus qui se développent simultanément. Cet équilibre dépend dans la plus grande mesure de l'intensité de la radiation la plus riche en énergie et de la durée d'action de cette dernière. Le processus peut être comparé au pompage optique, à cette différence près que dans ces verres les électrons utilisent les niveaux énergétiques des différents atomes présents et des défauts de structure ; en plus, une série de phénomènes secondaires interviennent, dont nous parlerons par la suite. Pour ces raisons les grandeurs ΔE_1 et ΔE_2 ont un large spectre de valeurs et le retour n'est pas accompagné par de processus radiatifs.

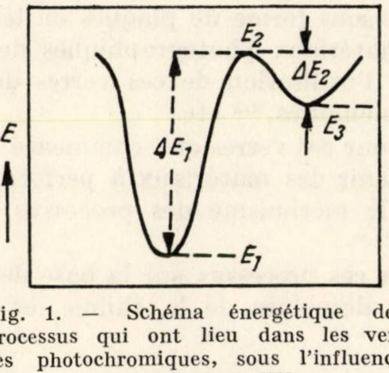


Fig. 1. — Schéma énergétique des processus qui ont lieu dans les verres photochromiques, sous l'influence des radiations UV.

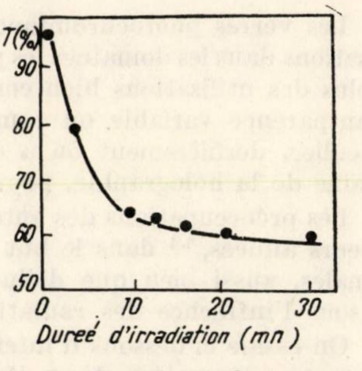


Fig. 2. — Variation de la transparence d'un verre photochromique, en fonction de la durée d'irradiation [4].

La variation de la transparence du verre en fonction de la durée d'irradiation, l'intensité de la radiation UV restant constante, a la forme montrée à la figure 2. [4] Une telle courbe est donnée d'une manière satisfaisante par la relation :

$$\frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{d}t} = K_i I_i A - (K_{\mathrm{rs}} \,.\, I_{\mathrm{ro}} + K_{\mathrm{rt}})\,\mathrm{C} \qquad (1)$$

où c est la concentration effective des centres de couleur, A — la concentration de couleur potentielle, t — le temps, I_i — et I_{ro} les intensités intégrées des radiations qui déterminent le noircissement, respectivement le retour optique, K_i, K_{ro} et K_{rt} — les constantes des vitesses de noircissement, retour optique et retour thermique. [5]

En fonction des utilisations pour lesquelles les verres sont destinés, des valeurs différentes ΔE_1 et ΔE_2 peuvent être nécessaires. C'est ainsi que, pour assurer une bonne sensibilité à la lumière du soleil, ΔE_1 doit être aussi rapproché que possible des valeurs qui correspondent au spectre visible. Les verres pour lunettes ou pare-brise protecteurs contre une lumière intense doivent avoir des ΔE_2 petites, afin d'assurer un retour rapide. Pour des hologrammes ou le stockage des informations, le retour doit être lent ou même impossible spontanément, ce qui signifie des valeurs basses pour ΔE_2.

MÉCANISME DE FORMATION DES CENTRES DE COULEUR

La formation des centres de couleur, sous l'influence des radiations UV, a pu être remarquée dans des verres très purs, plus particulièrement exempts d'ions de métaux transitionnels. [6] Les diagrammes énergétiques du verre de SiO_2 (I) et des verres silico-alcalins (II, fig. 3), proposés par Galant et Karapetian, [7] indiquent, en bonne concordance avec les données expérimentales [8] que, en état très pur, ils absorbent dans l'ultraviolet éloigné ($\sim$ 8,2 eV et respectivement $>$5,6 eV). Après irradiation par UV, apparaissent dans les verres silico-alcalins des centres de couleur qui absorbent à environ 2,2 eV. L'explication du phénomène par la captation des photoélectrons dans certaines « pièges » de la structure [6] mène à la conclusion que ces dernières ont, étonnamment, des positions très rapprochées du point de vue énergétique. Toutefois le diagramme de la fig. 3—II montre que l'énergie de 2,2 eV correspond assez bien aux transitions du niveau 2 et 3 sur le niveau 4. On peut donc supposer que les radiations UV éliminent des électrons partant du niveau 4, et les « trous » résultants rendent possibles les transitions en visible, indiquées ci-avant. Le verre se colore en bleu-améthiste. Si l'on introduit dans un tel verre très pur des ions de cérium ou d'europium, la couleur que l'on obtient s'intensifie, donnant l'impression que ces ions jouent le rôle de générateurs de photoélectrons.

---

[5] G. P. Smith in « Symposium on Coloured Glasses », Prague, 1967, p. 284—297.

[6] E. L. Swarts et J. P. Pressau, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48**, 333 (1965).

[7] E. I. Galant et G. O. Karapetian, Communication faite à la 5e Conférence Unionale sur l'état vitreux, Leningrad, mai 1969.

[8] H. L. Smith et A. J. Cohen, *Phys. and Chem. Glasses*, **4**, 173 (1963).

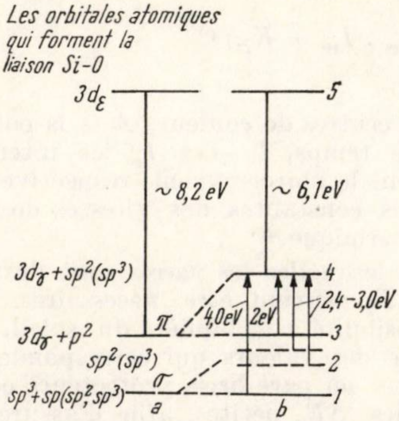


Fig. 3. — Diagrammes énergétiques du verre de SiO_2 (I) et d'un verre silico-alcalin (II)[7].

La présence, dans le verre, de certains éléments transitionnels (Ag, Au, Cu, Mn), modifie radicalement le mécanisme de formation des centres de couleur. Les radiations UV déterminent un transfert de charge entre les ligands et l'ion central. Un modèle élémentaire d'un tel processus est présenté figure 4. Le plus souvent l'énergie absorbée détermine le passage d'un électron du ligand à l'ion central, tandis que la diminution du niveau de l'énergie radiante a comme effet le transfert de l'électron en sens inverse.

On sait que l'énergie nécessaire au transfert de charge dépend de la nature du ligand. L'exemple classique, souvent présenté dans la littérature, est constitué par la variation du spectre d'absorption des ions $[Co\,(NH_3)_5X]^{2+}$ en fonction del' halogène.[9,10] Un tel déplacement de la limite d'absorption fondamentale vers le domaine visible, en fonction de la nature de l'halogène, est également remarqué dans les verres photochromiques à halogénures d'argent. On peut influencer de cette manière la sensibilité spectrale de ce type de verre photochromique, en remarquant que ΔE_1 diminue du fluor vers l'iode. Stevels (cité en [8]) considère que cette énergie peut être exprimée par la relation :

$$\Delta E_1 = h\nu = E_{\text{hal}} + M - \varphi_{\text{pol}} \tag{2}$$

où E_{hal} représente l'affinité del' halogène pour l'électron, M — l'énergie nécessaire pour vaincre l'attraction coulombienne, φ_{pol} — le gain d'énergie consécutif à la disparition de la polarisation des ions environnants.

Le plus souvent, quand le seul élément à rôle de ligand dans le verre est l'oxygène, il est intéressant d'établir les facteurs qui peuvent déter-

---

[9] L. E. Orgel, « Chimie des métaux de transition », Dunod, Paris, 1964, p. 110.

[10] P. Spacu et M. Brezeanu, « Chimia combinaţiilor complexe », Ed. didactică şi pedagogică, Bucarest.

miner la grandeur de l'énergie nécessaire au transfert de charge. Essayant d'expliquer le déplacement de la limite d'absorption en UV, en fonction de la composition de certains verres à 0,25 % de Fe_2O_3 (figure 5), Turner[11] a eu l'idée d'utiliser un modèle excitonique du transfert de charge.

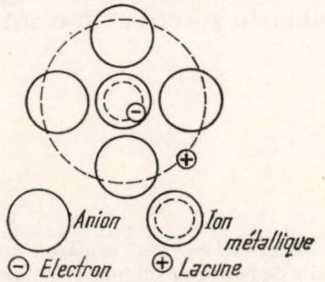


Fig. 4. — Schéma du transfert de charge du ligand à l'ion central[11].

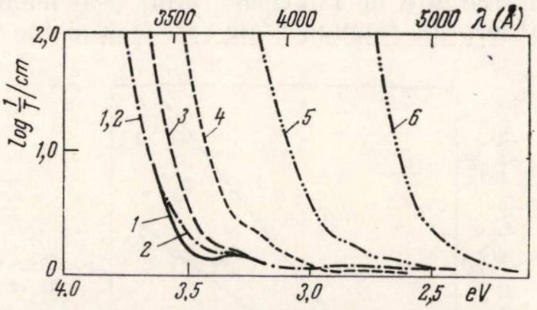


Fig. 5. — Absorption de quelques verres avec 0,25 % de Fe_2O_3 : 1 — $Na_2O.4SiO_2$; 2 — $Cs_2O.4SiO_2$; 3 — $K_2O.4SiO_2$; 4 — $MgO.Al_2O_3.SiO_2$; 5 — $BaO.Al_2O_3.SiO_2$; 6 — $K_2O.PbO.SiO_2$[11].

L'énergie nécessaire à séparer l'électron du «trou» respectif est mise en corrélation avec leur attraction coulombienne dans un milieu diélectrique :[12]

$$V = \frac{-e^2}{\varepsilon_r . R} \tag{3}$$

où *e* représente la charge, *R* le rayon de l'électron et ε_r la permitivité du milieu.

Pour des motifs d'aisance, il a préféré de mettre en corrélation le déplacement de l'absorption (exprimée en %) avec $1/n_D^2$, l'indice de réfraction des verres étant facile à mesurer. La droite 1 de la figure 6 a été obtenue sur la base des données indiquées dans les tableaux de Turner. Les auteurs du présent ouvrage ont également constaté une aussi bonne corrélation avec la variation en % de n_D (figure 6, droite 2). Sur une voie détournée — à cause du caractère des données expérimentales disponibles — l'on peut arriver, en partant de la relation connue,

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \tag{4}$$

à l'interprétation du déplacement de l'absorption, sur la base de la polarisabilité du milieu (α), qui — dans le cas des verres ordinaires — est essentiellement déterminée par la polarisabilité de l'oxygène. Si l'on connaît la manière dont les différents composants du verre influencent la polarisabilité de l'oxygène, on peut déduire l'influence de la composition du verre sur l'énergie nécessaire au transfert de la charge. Les données de la figure 6 montrent que, en même temps que l'accroissement de la polarisabilité de l'oxygène, croît également le déplacement de la limite d'absorption fondamentale vers le domaine visible du spectre. On constate donc que le déplacement vers le rouge, quand l'affinité du ligand pour les électrons diminue, remarquée aux complexes, est également retrouvé aux verres. Cette constatation a une importance pratique particulière, puisqu'elle permet l'influence de la sensibilité spectrale par le choix rationnel de la composition du verre.

---

[11] W. H. Turner, « Symposium on Coloured Glasses », Prague, 1967, p. 192—210.

[12] M. Nicolae, « Fizico-chimia proceselor fotografice », Ed. Academiei, Bucarest, 1964, p. 112.

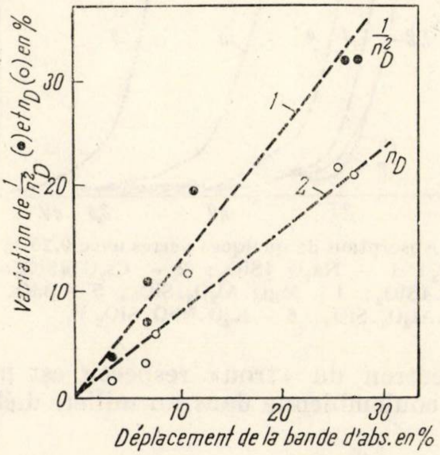


Fig. 6. — Corrélation du déplacement de la limite de l'absorption fondamentale avec $1/n_D^2$ (droite 1) et avec n_D (droite 2), sur la base des données fournies par.[11]

La position limite de l'absorption par transfert de charge dépend aussi de la nature des métaux transitionnels présents. Comme il arrive aussi dans les solutions, cette position se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes, en même temps que l'accroissement du caractère oxydant (de l'affinité pour l'électron) de l'ion transitionnel.

On peut donc considérer, sur la base de ce qui précède, que — en principe — les facteurs qui influencent la grandeur ΔE_1 mise en corrélation avec la formation des centres de couleur sont suffisamment bien compris.

On ne peut affirmer la même chose sur le mécanisme de la disparition des centres de couleur au moment où l'intensité de la radiation UV incidente diminue ou devient nulle. On constate, sur la base du schéma figure 4 que le « trou » positif représente en réalité un atome d'halogène dans le cas des verres photochromiques à halogénures d'argent. Après le transfert de l'électron, l'halogène perd sa qualité de ligand et, devenu libre vis-à-vis de l'ion central qui s'est neutralisé, peut migrer par le réseau de l'halogénure. Dans les verres photochromiques, par différence vis-à-vis des matériaux photographiques à base de gélatine, les cristaux de halogénure sont fermés dans des alvéoles hermétiques ayant des dimensions de l'ordre des dizaines d'angströms, de telle sorte que l'atome d'halogène ne peut pas quitter le système. Au moment de la diminution de l'intensité de la radiation UV, l'argent tend à céder l'électron capté, mais à cet effet il est nécessaire qu'un atome d'halogène (le « trou » positif) se trouve à proximité. Les halogènes, qui se sont davantage éloignés ou ont été captés par certains défauts du réseau, nécessitent une énergie déterminée (ΔE_2) pour pouvoir se décrocher et se rapprocher de l'argent. Tel que nous l'avons déjà indiqué, cette énergie peut être fournie par les fluctuations thermiques ou par les radiations à longueur d'onde supérieure. Araujo[13] montre que le blanchiment thermique et le blanchiment optique peuvent être séparés du point de vue mathématique. A l'aide d'un modèle diffusionnel, la cinétique du blanchiment thermique peut être suffisamment décrite. Le blanchiment optique, dont le mécanisme n'est pas suffisamment compris, paraît avoir le caractère d'un processus du premier ordre.

La mise en corrélation de la grandeur ΔE_2 avec la composition du verre n'est pas encore possible, bien que certaines données expérimentales [14] montrent que, dans les verres à teneur élevée de B_2O_3, le blanchiment découle plus rapidement, donc ΔE_2 est moindre. Il est possible que, en même temps que la séparation des microphases vitreuses dans de tels verres, un phénomène de ségrégation se produise, [7,15] l'halogénure se concentrant dans la phase plus riche en B_2O_3. L'atome d'halogène est probablement retenu d'une manière plus lâche dans le réseau de B_2O_3, par des liaisons donneur — accepteur de faible intensité. Dans le cas d'une concentration réduite de B_2O_3, l'halogène pourrait être capté par les défauts du réseau de SiO_2 (des ponts d'oxygène interrompus) et beaucoup plus intensément retenu.

Les idées exposées ci-dessus seront vérifiées et appuyées par de nouvelles données expérimentales, résultées des recherches en cours d'exécution.

CONCLUSIONS

Les processus qui se développent dans les verres photochromiques peuvent être compris sur la base des connaissances accumulées en divers domaines de la chimie, connaissances dont l'applicabilité aux verres a été entièrement prouvée. On a imaginé un modèle énergétique du processus de variation de la transparence des verres photochromiques, en fonction de l'intensité de la radiation UV. La formation des centres de couleur peut être discutée par le prisme du transfert de charge qui a lieu sous l'action des radiations ; il en résulte l'influence de la nature des ligands, la manière dont la composition du verre influe sur les propriétés de ce dernier, ainsi que l'influence de la nature des métaux transitionnels présents.

Les idées présentées peuvent servir comme base théorique pour l'élaboration des verres photochromiques ayant des propriétés bien déterminées.

---

[13] R. J. Araujo, *Appl. Opt.*, **7**, 781 (1968).

[14] G. Gliemeroth, *Glas-Email-Keramo-Technik*, **19**, 269 (1968).

[15] O. V. Mazurin, « Likvasionye yavlenya v steklakh », Izd. « Nauka » Leningrad, 1969, p. 30—35.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1323–1327 (1971)

ÉQUILIBRES THERMIQUES DES PHASES DANS LE SYSTÈME $NiO-TiO_2$

MARIA ZAHARESCU
Centre de Chimie Physique, Bucarest, 23, str. Dumbrava Roşie
CONST. GH. MACAROVICI
Institut de Chimie, Cluj, 65–103, str. Donath

Reçu le 15 avril 1971

On a établi le diagramme d'équilibre thermique des phases du système $NiO-TiO_2$, en partant des mélanges initiaux réactifs obtenus par coprécipitation quantitative ; on a employé la technique de la fusion dans le plasma d'argon. Le seul composé défini formé dans le système est le $NiO.TiO_2$, caractérisé par fusion congruente à 1775°.

Dans la documentation de spécialité, [1,2] on n'a pas trouvé d'indications concernant les équilibres thermiques des phases du système binaire $NiO-TiO_2$, caractérisé par des températures *liquida* élevées et par un manque de stabilité du NiO à des températures plus hautes que 1550°.

On peut toutefois admettre qu'à partir des mélanges initiaux réactifs, obtenus, par exemple, par coprécipitation, les équilibres peuvent s'établir aussi par des traitements thermiques rapides, grâce auxquels on évite la décomposition du NiO et on réalise les conditions pour tracer le diagramme d'équilibre thermique des phases aussi pour le système $NiO-TiO_2$.

Dans cette étude sont présentés les résultats des essais effectués pour déterminer les équilibres thermiques des phases du système $NiO-TiO_2$, en tenant compte des prémisses mentionnées ci-dessus.

1. MODE DE TRAVAIL

1.1. PRÉPARATION DES MÉLANGES INITIAUX RÉACTIFS

Les mélanges initiaux réactifs ont été obtenus au moyen des solutions de $TiCl_4$ et $Ni(NO_3)_2$ 1 mole, qui ont été précipitées avec de la diméthylglyoxime et de l'ammoniaque, en suivant une méthode originale décrite dans une étude antérieure. [3]

---

[1] E. M. Levin, C. R. Robbins et H. F. McMurdie, « Phase Diagrams for Ceramists», Ed. The American Ceramic Society, Inc., Ohio, 1964.

[2] E. M. Levin, H. F. McMurdie et F. P. Hall, « Phase Diagrams for Ceramists », 1969 Supplement, Ed. The American Ceramic Society, Inc., Ohio, 1969.

[3] Const. Gh. Macarovici et M. Zaharescu, *Rev. Roumaine Chim.*, 16, 577 (1971).

Les mélanges obtenus ont été calcinés à 1000°, où, conformément aux résultats antérieurs [3] la réaction entre les oxydes obtenus de mélanges coprécipités est totale.

1.2. DÉTERMINATION DES TEMPÉRATURES LIQUIDA

La détermination des températures liquida a été effectuée en partant de mélanges d'oxydes, préalablement soumis à la réaction par une des deux méthodes :

1.2.1. *La méthode de la microscopie à haute température*, pour les mélanges ayant des points de fusion inférieurs à 1600°, en utilisant la technique expérimentale présentée dans les ouvrages. [4,5]

1.2.2. *La méthode de la fusion en plasma d'argon*, pour les mélanges oxydiques à températures de fusion supérieures à 1600°. Pour la fusion en plasma d'argon on a utilisé le jet d'un générateur ayant une puissance de 25 kW. On a utilisé une cathode formée d'une tige en tungstène, ainsi qu'une anode en cuivre.

Le débit de gaz, indiquant la contre-pression de l'installation pendant le fonctionnement du générateur de plasma a été de 275 l.

L'argon a été choisi comme atmosphère gazeuse de plasma, parce qu'il ne provoque pas de changement dans l'état de valence des ions étudiés. [6]

Les masses qui devaient être fondues ont reçu la forme de baguettes de 40 × 5 × 5 mm.

La température de fusion de l'échantillon a été mesurée avec un pyromètre optique à disparition du filament, ayant une plage allant jusqu'à 3000°. L'erreur à la mesure des températures a été de ± 50°.

1.3. ANALYSE DES PHASES

L'analyse des phases a été réalisée sur des échantillons traités thermiquement par la méthode statique dans un four à résistance en Kanthal, en utilisant pour l'identification des phases la méthode d'analyse par diffraction des rayons X, la microscopie optique et l'analyse spectroscopique en infra-rouge.

1.3.1. *L'analyse par rayon X*, en utilisant la radiation $Cu_{K\alpha}$, a été réalisée par la méthode Debye-Scherrer à l'aide d'un appareil TUR M—60.

1.3.2. *L'analyse microscopique* a été effectuée en lumière transmise sur des poudres et sur des couches minces, en utilisant le microscope pour recherches IOR, type MC-1 et le microscope polarisant MIN-5.

1.3.3. *L'analyse spectroscopique en infra-rouge* a été effectuée à l'aide d'un appareil Zeiss, type UR-10, dans l'intervalle 1000—400 cm^{-1}, sur des pastilles en bromure de potassium.

2. RÉSULTATS OBTENUS

La composition oxydique, la température *liquidus*, ainsi que les phases d'équilibre des mélanges étudiés dans le système binaire $NiO-TiO_2$, sont présentés dans le tableau 1.

[4] S. Solacolu, R. Dinescu et M. Zaharescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 407 (1970).
[5] S. Solacolu, R. Dinescu et M. Zaharescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 351 (1971).
[6] F. Winter, Thèse, Timişoara, 1969.

Tableau 1

Composition oxydique, températures *liquida* et phases d'équilibre des mélanges du système binaire $NiO-TiO_2$

N° crt.	Composition oxydique (%)		Temp. *liquida* (°C)	Phases d'équilibre	Points invar.
	NiO	TiO_2			
1	100,00	—	1984	NiO	
2	91,14	8,86	1900	$NiO + NiO.TiO_2$	
3	80,05	19,92	—		
4	70,15	29,80	1730		
5	60,24	39,76	1660		
6	58,00	42,00	1615		eutectique
7	49,96	50,03	1740		
8	48,63	51,36	1775	$NiO.TiO_2$	
9	40,03	59,95	1670	$NiO.TiO_2 + TiO_2$	
10	37,50	62,50	1450		eutectique
11	35,00	65,00	—		
12	30,05	69,95	1635		
13	20,00	80,00	1745		
14	9,98	90,01	1810		
15	—	100,00	1845		

2.1. COMPOSÉS DÉFINIS DU SYSTÈME

Les analyses aux rayons X, spectroscopique en infra-rouge, ainsi que la microscopie optique des échantillons ayant subi le traitement thermique par la méthode statique ont confirmé la formation d'un seul composé défini dans le système, notamment le $NiO.TiO_2$, correspondant au rapport équimoléculaire des oxydes. Toutes les masses ayant d'autres rapports oxydiques représentent des mélanges de ce composé avec du NiO, ou bien avec du TiO_2 (rutile).

Ce résultat est en concordance avec les recherches antérieures,[3,7–9] démontrant que le seul titanate qui peut se former dans le système $NiO-TiO_2$ est le métatitanate de nickel, par suite de la tendance prononcée du Ti^{4+} et du Ni^{2+} à coordiner exclusivement octaédriquement.

Le $NiO.TiO_2$ se présente en cristaux rhomboédriques, d'une couleur jaune intense avec l'indice de réfraction supérieur à 1,74 (Figure 1).

Les lignes de diffraction Röntgen calculées pour le $NiO.TiO_2$ obtenu sont identiques aux lignes présentées dans la littérature de référence.[10] Le spectre en infra-rouge du $NiO.TiO_2$, présenté dans la figure 2, est caractéristique des structures du type ilménite[11] et contient un palier à 685 cm^{-1}, ainsi que deux bandes d'absorption situées à 560 et à 460 cm^{-1}.

---

[7] A. Otsuka, *Bull. Fac. Eng. Yokohama, Natl. Univ.*, **11**, 15 (1962); *Chem. Abstr.*, **60**, 13449 h.

[8] R. K. Datta et R. Roy, *Z. Krist.*, **121**, 410 (1965).

[9] Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 2196.

[10] Inorganic Index to the Powder Diffraction File ASTM, Philadelphia, 1967, 17–617.

[11] H. Moenke, Mineralspektren, Berlin, 1962, 2.12.

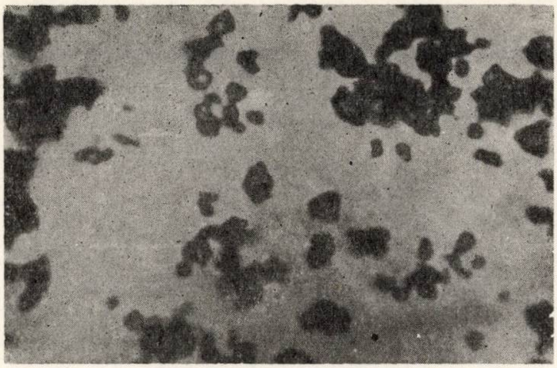


Fig. 1. — Aspect microscopique du NiO.TiO$_2$.

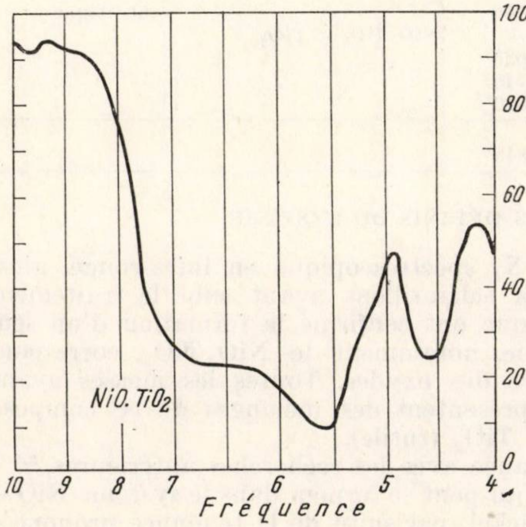


Fig. 2. — Spectre en infra-rouge du NiO.TiO$_2$.

2.2. ÉQUILIBRES THERMIQUES DES PHASES DU SYSTÈME NiO$-$TiO$_2$

Les températures de fusion établies pour les mélanges binaires, ainsi que l'analyse des phases, ont permis de tracer les courbes limites qui font la démarcation des domaines de cristallisation primaire des phases et des points invariants. Le diagramme d'équilibre thermique des phases du système NiO$-$TiO$_2$ est présenté dans la figure 3.

Pour les masses ayant une concentration en NiO dépassant 70%, la courbe *liquidus* a été tracée par extrapolation, leur fusion n'étant pas possible sans dissociation du NiO.

Les données présentées indiquent que le NiO.TiO$_2$ est le seul composé défini qui se forme dans le système et qui est caractérisé par fusion congruente à 1775°.

Le diagramme d'équilibre thermique des phases du système NiO—TiO_2, qui ne contient qu'un seul composé défini, est différent des diagrammes des systèmes similaires FeO—TiO_2[12] et CoO—TiO_2[13] qui sont caractérisés par la présence de trois composés définis.

Le système binaire NiO—TiO_2 est divisé en deux sous-systèmes :

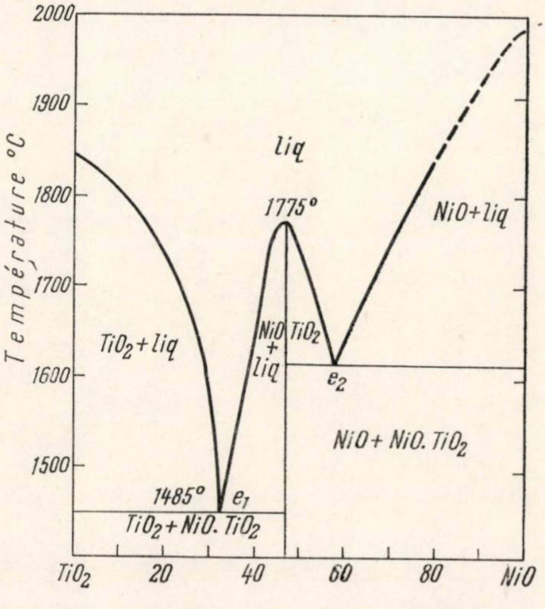


Fig. 3. — Diagramme d'équilibre thermique des phases du système NiO—TiO_2.

I. TiO_2—NiO.TiO_2, caractérisé par l'eutectique e_1 (1450°) et
II. NiO.TiO_2—NiO, caractérisé par l'eutectique e_2 (1615°).

L'examen du diagramme présenté montre le puissant effet fondant du NiO sur TiO_2, la température de fusion de masses marquant une diminution importante, entre 1845° (TiO_2) et 1450° (point eutectique e_1).

3. CONCLUSIONS

— En partant de mélanges initiaux réactifs, obtenus par coprécipitation quantitative et en utilisant la technique de la fusion dans le plasma d'argon, on a réussi à déterminer les équilibres thermiques des phases du système NiO—TiO_2.

— Le seul composé défini qui se forme dans le système est le NiO.TiO_2, caractérisé par fusion congruente à 1775°.

Nous exprimons notre gratitude à M. F. Cernoianu, de l'Institut de Recherches Métallurgiques — Bucarest, pour sa collaboration à la fusion en plasma d'argon.

---

[12] J. B. MacChesney et A. Muan, *Amer. Mineralogist*, **46**, 578 (1961).

[13] J. H. Strimple, Thèse, Rutgers University, State University of New Jersey, May 1957.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1329–1333 (1971)

METALLKOMPLEXE DER N-CARBOXYMETHYL-ANTHRANYLSÄURE (N-PHENYL-GLYCIN-ORTHOCARBONSÄURE). III*

DIE SYSTEME Al, Sc, Ga - PHENYL-GLYCIN-ORTHOCARBONSÄURE

C. DRĂGULESCU, R. POMOJE, I. MENESSY und MARIA PÎRLEA

Von der Fakultät für Angewandte Chemie an der Technischen Hochschule, Timişoara, str. Bocşei nr. 6.

Eingegangen am 10. April 1971

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Bildung von Metallkomplexen der Phenyl-glycin-orthocarbonsäure (Ph. G. C.) werden in der vorliegenden Arbeit die für die Systeme M(III) – Ph. G. C. erhaltenen Ergebnisse vorgelegt, wobei M (III) = Al, Sc, Ga. In früher veröffentlichten Arbeiten [1,2] haben wir gezeigt, daß im UV-Absorptionsspektrum des Liganden, dessen Miteinbeziehung in den Komplex, durch das Auftreten einer Bande bei ungefähr 270 mμ gekennzeichnet wird; für den Liganden allein erscheint diese Bande nur im sauren Medium, wenn der aminische Stickstoff protoniert ist. Die Gleichartigkeit dieser beiden Fälle und das ähnliche Verhalten anderer verwandter Liganden wie z. B. von Anthranyldiessigsäure [3–5] und Anthranylsäure [6] führen zu der Schlußfolgerung, daß das Auftreten dieser Bande der Tetrakoordination des aminischen Stickstoffs zuzuschreiben ist.

Aus den Lichtabsorptionskurven der Lösungen, die außer dem Liganden die untersuchten Kationen enthalten, ergibt sich die Bildung von Komplexen, die durch das Auftreten von charakteristischen Ma-

---

*) C. Drăgulescu, R. Pomoje, I. Menessy, M. Pîrlea und C. Mihăescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1595 (1969).

[1] C. Drăgulescu, R. Pomoje, I. Menessy und C. Mihăescu, *Rev. Roumaine Chim.* **12**, 553 (1967).

[2] C. Drăgulescu, R. Pomoje, I. Menessy, M. Pîrlea und C. Mihăescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1585 (1969).

[3] C. Drăgulescu, S. Policec und T. Simonescu, *Talanta*, **13**, 1451 (1966); *ibid.*, **13**, 1543 (1966).

[4] C. Drăgulescu, I. Menessy, M. Pîrlea und A. Ferencz, *Bull. Soc. chim. France*, **1957**, 4740.

[5] C. Drăgulescu, R. Pomoje, I. Menessy und M. Pîrlea, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1543 (1970).

[6] P. O. Lumme, *Suomen kem. B.*, **33**, 85 (1960).

xima bei 277 mμ (Al-Ph. G. C.), 277 mμ (Ga-Ph. G. C.) und 288 mμ (Sc-Ph. G. C.) gekennzeichnet werden.

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 1 die Lichtabsorptionskurven der drei Systeme bei pH $\cong$ 3 dargestellt worden.

Die untersuchten Komplexierungsgleichgewichte werden vom pH-Wert der Lösungen stark beeinflußt.

Aus der Gegenüberstellung der Lichtabsorptionskurven des Liganden bei verschiedenen pH-Werten, mit den Lichtabsorptionskurven von Lösungen, die auch metallische Kationen enthalten (Tabelle 1) ergibt sich, daß sich die M(III)-Ph. G. C.-Komplexe innerhalb eines relativ beschränkten pH-Bereiches bilden und ihr Bildungsgrad durch kleine Abweichungen des pH-Wertes große Änderungen erleidet. Der optimale pH-Wert zur Komplexbildung beträgt für Al 3,8, für Ga 3,0 und für Sc 3,55.

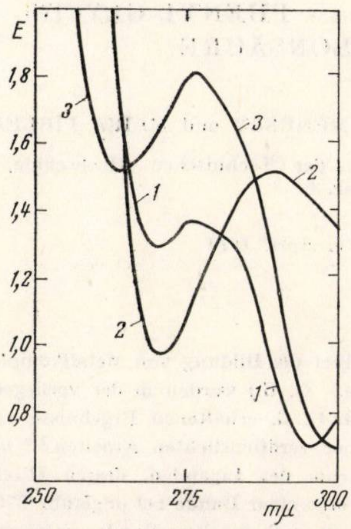


Abb. 1. — Lichtabsorptionskurven der Systeme Me (III) — Ph. G.C.
[Me] = 10^{-2} M; [Ph.G.C.] = 10^{-3} M.
1) Al; pH = 3,80; 2) Sc; pH = 3,55;
3) Ga; pH = 3,00

Um diese Ausführungen zu veranschaulichen ist in Abb. 2 die pH-Abhängigkeit der Differenz ΔE zwischen den Extinktionen der Lösungen, die Ligand und Metall bzw. nur Ligand enthalten, für das System Ga-Ph. G. C. dargestellt worden.

Zur Bestimmung des Verbindungsverhältnisses wurde die Methode der kontinuierlichen Veränderungen und des molaren Verhältnisses verwendet.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Ligand der absorbierende Teil ist, wurden für Bestimmungen nach der Methode der kontinuierlichen Veränderungen, Proben mit konstanter Ligandenkonzentration zubereitet und das Kation in verschiedenem Verhältnis hinzugefügt.

Die erhaltenen Kurven haben einen Wendepunkt bei einem Verhältnis Me : Ligand $\simeq$ 2 : 1. Die Job-Kurven für Lösungen mit Konzentrationen zwischen 8.10^{-4}–5.10^{-3} M haben bei gleichen pH-Werten, ein Maximum für ein Molverhältnis von ungefähr 2 : 3.

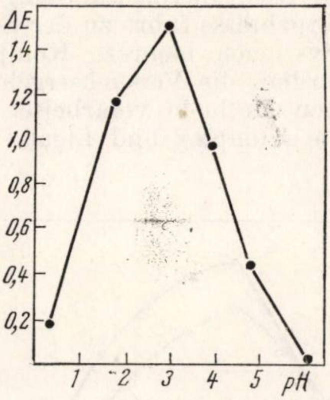


Abb. 2.— Änderung von ΔE mit dem pH-Wert der Lösungen
[Ga] = 10^{-2}M; [Ph.G.C.] = 10^{-3} M;
λ = 277 mμ; l = 2,0 cm

Tabelle 1

Position der Absorptionsbanden (mμ) für Lösungen des Liganden und Ligand-Metall (III)*Lösungen

pH	Ph.G.C.			Al-Ph.G.C.			Sc-Ph.G.C.			Ga-Ph.G.C.		
0,3	246	273 278	341							248	273 278	340
1,5	248	281(S)	341	248	279 (S)	341						
2,0	248,5	—	341,5				249	—	341	—	277 285 (S)	335
3,0	249	—	342	248	277 283 (S)	342				—	277 285 (S)	324
3,5	250	—	344				249	288	347			
4,0	250	—	344	245 (S)	277 280 (S)	345	249	288	349	—	277 285 (S)	324
5,0	251	—	339	250	277 (S)	337	250 (S)	290 (S)	350	—	278 (S) 286 (S)	324
6,0	251,5	—	332	251	—	330	248 (S)	—	334	251	—	330
7,0	251,5	—	330	251	—	330	251	—	335	251	—	330
10,0	251,5	—	329	251	—	329	251	—	330	251	—	329

*S = Schulter

Diese Nichtübereinstimmung der durch die beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse führt zu der Schlußfolgerung, daß sich in den untersuchten Systemen mehrere Komplexe bilden. Um diese Sachlage zu klären, wurden die Versuchsergebnisse nach der von Yatsimirskii[7] vorgeschlagenen Methode verarbeitet, wobei zu bemerken ist, daß in unserem Falle Komplex und Ligand die absorbierenden Spezies sind. Für die nach dieser Methode durchgeführten Berechnungen, wurde die Gesamtkonzentration des Liganden an Stelle der Gleichgewichtskonzentration verwendet. Im Falle der untersuchten Systeme, führt diese Methode zu der Schlußfolgerung, daß durch die Reaktion zwischen Ligand und Kationen sich zwei Komplexee mit dem Verbindungsverhältnis Me : Ligand = 1 : 1 und 1 : 2 bilden. Zu der gleichen Schlußfolgerung gelangt man durch Verdünnung der isomolaren Lösungen, wobei an der erhaltenen Kurve eine schwache Verschiebung des Maximums vom Verhältnis Me : Ligand = 2 : 3 gegen das Verhältnis 1 : 1 zu beobachten ist.

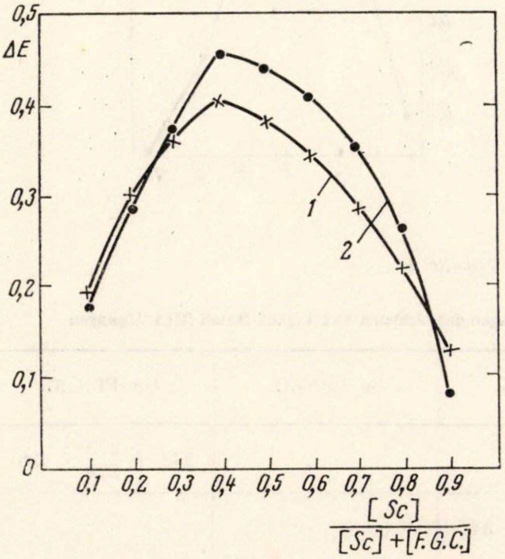


Abb. 3. Job-Kurven des Systems Sc-Ph.G.C.

2.10^{-3} M; pH = 3,55; λ = 290 mμ; l = 2,0 cm. 1) experimentell; 2) berechnet.

Die nach Yatsimirskii erhaltenen Ergebnisse für die scheinbaren Stabilitätskonstanten β' und für die Extinktionskoeffizienten $\Delta\varepsilon$ sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2 enthält auch die Werte der Stabilitätskonstanten β, die aus den scheinbaren Stabilitätskonstanten mit Hilfe der Funktionen α_H und α_M berechnet wurden. Gemäß der in einer früheren Arbeit[4] verwendeten Bezeichungen, wird durch diese Funktionen die Abhängigkeit der Konzentrationen des freien Liganden bzw. des Metallions vom pH dargestellt.

---

[7] K. B. Yatsimirskii und W. P. Vasiliew „Konstanti nestoikosti komplexnykh Soedinenii", Izd. Akad. Nauk. S.S.S.R., Moskva, 1959, p. 47.

Tabelle 2

Stabilitätskonstanten und spektrale Kennziffern für Komplexe der Systeme M(III)-Ph.G.C

Me (III)	λ_{max} mμ	pH	[Me.Ph.G.C.]			[Me Ph.G.C.)$_2$]		
			β_1	$\Delta\varepsilon_1$	β_1	$'_2$	$\Delta\varepsilon_3$	β_2
Al	277	3,8	$2,4.10^2$	1 560	$8,7.10^3$	$1,27.10^5$	3 920	$3,1.10^6$
Sc	290	3,35	$1,85.10^2$	3 243	$2,9.10^4$	$3,66.10^4$	3 175	$1,9.10^7$
Ga	277	2,25	$4,4.10^2$	1 087	$4,8.10^7$	$1,9.10^5$	2 025	$1,9.10^9$

Die mit diesen Werten berechneten Job-Kurven für eine isomolare Serie, haben denselben Verlauf wie die experimentellen Kurven; dieselbe Sachlage ergibt sich auch im Falle der Serien mit veränderlichen Molverhältnissen.

Zur Erläuterung wird in Abb. 3 die experimentelle Kurve (1) und die berechnete Kurve (2) für eine isomolare Serie des Systems Sc-Ph.G.C. dargestellt.

Die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den Berechnungen bestätigt die Richtigkeit der obigen Ansichten.

Die Untersuchungen wurden mit einem Spektralphotometer UNICAM S.P.800 durchgeführt.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1335–1339 (1971)

EINE NEUE KLASSE VON HETEROPOLYVERBINDUNGEN: DIE THORIUMOCTOWOLFRAMATE

GH. MARCU, I. TODORUŢ und A. BOTAR
vom Chemischen Institut, Cluj, str. Donath 65–103

Eingegangen am 15. Januar 1971

Es wurden fünf Salze eines neuen Heteropolyanions, $[ThW_8O_{28}]^{4-}$, welches vierwertiges Thorium und Wolframanhydrid enthält, synthetisiert. Die allgemeine Formel dieser Heteropolysalze, die durch chemische und thermogravimetrische Analysen bestimmt wurde, ist:

$$Me^{I}_4\,[ThW_8O_{28}] \cdot xH_2O, \text{ wo } Me^{I} = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ \text{ und } NH_4^+.$$

Es wurden einige physikalische und chemische Eigenschaften dieser Salze studiert und auf die Aussicht des Gebrauchs zu analytischen Zwecken hingewiesen.

In den letzten Jahren hat sich die Chemie der Heteropolyverbindungen sehr stark entwickelt, wegen des theoretischen und praktischen Interesses, welches diese neue synthetisierten Heteropolyverbindungen verbieten. In diesem Sinne wurde versucht, die Klasse der Heteropolyverbindungen des Th (IV) durch die Synthese einiger neuen Thoriumheteropolywolframate mit dem Verhältnis Th : W = 1 ; 8 zu erweitern.

In der Fachliteratur [1-2] sind eine Reihe von Heteropolyverbindungen des Thoriums mit der Allgemeinformel: $Me^{I}_8\,[Th\,(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O$, wie auch die entsprechende Heteropolysäure, beschrieben.

Diese Heteropolyverbindungen gehören zur selben Klasse der Komplexverbindungen des Ce(IV) der Allgemeinformel: $Me^{I}_8\,[Ce\,(Mo_2O_7]_6 \cdot xH_2O$ und haben ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften [3-5].

Sie werden folgendermaßen synthetisiert:

Einer heißen 0,25 M Lösung von Ammoniumparamolybdat wird eine wäßr. 7,5% $Th(SO_4)_2$ Lösung, bzw. 5% $(NH_4)_2\,[Ce\,(NH_3)_6]$, unter kräftigem Rühren tropfenweise zugefügt, bis ein weißer bzw. kristalliner

---

[1] G. A. Barbieri, *Atti Accad. Lincei*, **22**, 781 (1913).

[2] Z. F. Sakhova, S. A. Gavrilova und V. F. Zakharova, *Zhur. neorg. Khim.*, **7**, 1752 (1962).

[3] L. C. W. Baker, G. A. Gellagher und T. P. McCutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2493 (1953).

[4] E. Matiyević und M. Kerker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5560 (1959).

[5] G. A. Barbieri, *Atti Accad. Lincei*, **23**, 805 (1914).

Niederschlag auftritt. Die Heteropolyverbindungen des Typs : $Me_8^I[Th(Mo_2O_7)_6].xH_2O$ unterscheiden sich wesentlich von denen des Typs : $Me_4^I[ThW_8O_{28}].xH_2O$.

Die Alkalisalze des ersten Typs (Verhältnis Th : Mo = 1 : 12) sind kristalline Niederschläge von weißer Farbe und sind unlöslich in Wasser.

Die Salze des zweiten Typs (Verhältnis Th : W = 1 : 8), sind farblose Makrokristalle mit gutausgebildeten Flächen; sie kristallisieren mit einer großen Anzahl von Wassermolekülen und sind sehr löslich in Wasser. In der Fachliteratur fehlen Hinweise über die Existenz der Thoriumheteropolywolframate mit dem Verhältnis Th : W = 1 : 12.

In der vorliegenden Arbeit geben wir einige Synthesemethoden, wie auch das Studium einiger physikalischen und chemischen Eigenschaften der Thoriumoctowolframate. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Thoriumoctowolframate sind einerseits von der Basizität vier und von dem starken Anwachsen der Löslichkeit in Wasser mit der Temperatur bestimmt, und andererseits vom großen Molekulargewicht.

Das Heteropolyanion $[ThW_8O_{28}]^{4-}$ bildet mit den Kationen der Schwermetalle oder mit andern Komplexkationen amorphe Niederschläge, die in Wasser wenig löslich sind, und interessante analytische Eigenschaften haben.

Unsere Studien zeigten, daß die Thoriumoctowolframate zur Klasse der Heteropolywolframate der Allgemeinformel : $Me_4^I[XW_8O_{28}].yH_2O$ gehören, wo X = Ce(III),Ce(IV)und U(IV).[6-8]

Die Darstellungsmethode der Thoriumoctowolframate ist leicht durchzuführen und ist ähnlich der, die Baker und McCutcheon verwendet haben.[9]

EXPERIMENTELLES

1. Synthese des $Na_4[ThW_8O_{28}].25H_2O$

Es werden 100 g $Na_2WO_4.2H_2O$ gewogen und bei Wärme in 200 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit Eisessig auf 6,5–7,0 gebracht.

21 g $Th(NO_3)_4.4H_2O$we rden bei Wärme in 100 ml Wasser gelöst. Die so erhaltene Lösung wird in Tropfen unter kräftigem Rühren der Natriumwolframatlösung zugefügt. Es bilden sich kleine Mengen von weißem amorphen Niederschlag, welcher durch Kochen und kräftiges Rühren verschwindet. Nachher wird die Lösung noch 5 min gekocht und vom unlöslichen Teil abfiltriert.

Durch Abkühlen kristallisieren aus der Lösung farblose Kristalle im triklinen System. Ausb. 90 % d. Th.

Die so erhaltene Substanz wurde dreimal aus 150 ml warmem Wasser umkristallisiert und 24 Std. an der Luft stehen gelassen. Die chemische Analyse weist auf folgende Zusammensetzung hin :

$$Na_4[ThW_8O_{28}].25H_2O.$$

Ber. : Na 3,41 ; Th 8,61 ; W 54,62 ; H_2O 16,7 %

Gef. : Na 3,42 ; Th 8,40 ; W 53,14 ; H_2O 16,13 %

---

[6] R. RIPAN und I. TODORUŢ, *Roczniki Chem.*, **38**, 1787 (1964).

[7] R. RIPAN und I. TODORUŢ, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 691 (1966).

[8] R. RIPAN und A. BOTAR, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1529 (1970).

[9] L. C. W. BAKER und T. P. MCCUTCHEON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2374 (1950).

2. Synthese des $(NH_4)_4[ThW_8O_{28}].13H_2O$

Bei Wärme wird eine gesättigte Lösung durch Lösen von 100 g Ammoniumazetat dargestellt, die der heißen Lösung des Natriumsalzes, $Na_4[ThW_8O_{28}]$, dargestellt wie unter Punkt 1, zugefügt wird.

Nach Abkühlen scheiden sich aus der Lösung farblose Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen ab. Ausb. 75% d. Th. Die erhaltene Substanz wurde dreimal aus 100 ml warmem Wasser umkristallisiert. Es wurden Makrokristalle mit monoklinem Aspekt erhalten, welche 24 Std. an der Luft stehen gelassen wurden. Die chemische Analyse zeigt folgende Zusammensetzung:

$(NH_4)_4[Th W_8 O_{28}].13H_2O$

Ber.: N 2,94; Th 9,48; W 59,90; H_2O 9,56 %

Gef.: N 2,97; Th 9,33; W 60,05; H_2O 9,79 %

3. Synthese des $K_4[ThW_8IO_{28}].18H_2O$

Bei Wärme wird eine gesättigte Lösung durch Lösen von 60 g KCl in Wasser dargestellt. Die so erhaltene Lösung wird der heißen Lösung des Natriumsalzes, $Na_4[ThW_8O_{28}]$, dargestellt wie unter Punkt 1, zugefügt. Nach Abkühlen scheiden sich aus der Lösung farblose Makrokristalle ab. Ausb. 80% d. Th.

Die so erhaltene Substanz wurde dreimal aus 100 ml warmem Wasser umkristallisierrt und 24 Std. an der Luft stehen gelassen. Die chemische Analyse zeigt folgende Zusammensetzung:

$K_4[ThW_8O_{28}].18H_2O$

Ber.: K 5,94; Th 8,82; W 55,89; H_2O 12,31%

Gef.: K 5,76; Th 8,42; W 54,43; H_2O 11,73%

4. Synthese des $Rb_4[ThW_8O_{28}].16H_2O$

Die gesättigte Lösung, die durch Lösen von 20 g RbCl im warmem Wasser erhalten wurde, wird der heißen Lösung, die $Na_4[ThW_8O_{28}]$ enthält, dargestellt wie unter Punkt 1, zugefügt.

Nach Abkühlen scheiden sich aus der Lösung farblose Makrokristalle ab. Ausb, 80% d. Th. Die erhaltene Substanz wurde 24 Std. an der Luft stehen gelassen. Die chemische Analyse weist auf folgende Zusammensetzung hin:

$Rb_4[ThW_8O_{28}].16\,H_2O$

Ber.: Rb 12,29; Th 8,41; W 52,19; H_2O 10,35%

Gef.: Rb 12,48; Th 8,05; W 51,58; H_2O 9,63%

5. Synthese des $Cs[ThW_8O_{28}].8\,H_2O$

Es wird eine gesättigte Lösung durch Lösen von 26 g CsCl in warmem Wasser dargestellt und einer heißen Lösung, die $Na_4ThW_4O_{28}$ enthält, dargestellt wie unter Punkt 1, zugefügt.

Nach Abkühlen scheiden sich aus der Lösung farblose Makrokristalle mit gut gebildeten Flächen ab. Ausb. 70% d. Th.

Die erhaltene Substanz wurde dreimal aus warmem Wasser umkristallisiert und 24 Std. an der Luft stehen gelassen. Die chemische Analyse weist auf folgende Zusammensetzung hin:

$Cs_4[ThW_8O_{28}].\ 8\,H_2O$

Ber.: Cs 19,60; Th 8,13; W 51,52; H_2O 5,04 %

Gef.: Cs 19,43; Th 8.13; W 51,02; H_2O 5,20 %

6. *Thermogravimetrische Analyse*

Die Thermogramme der oben genannten Komplexe erlaubten die direkte Bestimmung des in jedem Komplex enthaltenen Wassers sowie die Festsetzung der Art der Entfernung in Abhängigkeit der Temperatur.

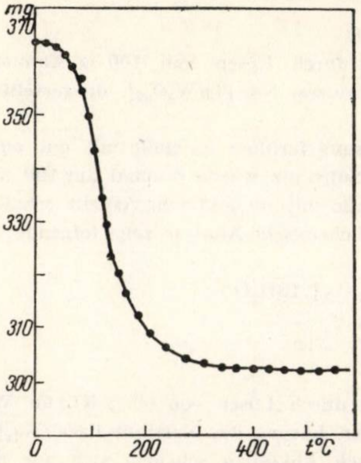


Abb. 1. — Thermogravimetrische Kurve des $Na_4[ThW_8O_{28}].25 H_2O$

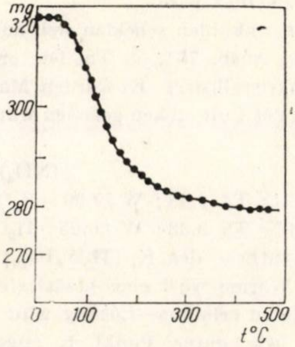


Abb. 2. — Thermogravimetrische Kurve des $K_4[ThW_8O_{28}].18H_2O$

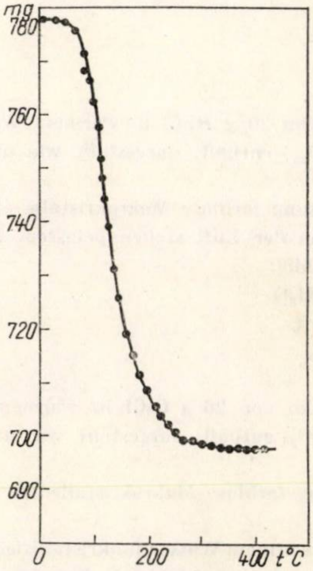


Abb. 3. — Thermogravimetrische Kurve des $Rb_4[ThW_8O_{28}].16 H_2O$.

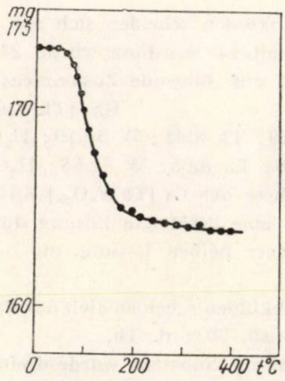


Abb. 4. — Thermogravimetrische Kurve des $Cs_4[ThW_8O_{28}].8H_2O$.

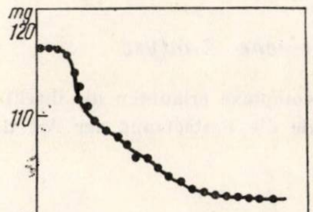


Abb. 5. — Thermogravimetrische Kurve des $(NH_4)_4[ThW_8O_{28}].13 H_2O$.

Aus Abb. 1–5 geht hervor, daß in allen Fällen das Wasser sich bei 30° zu entfernen beginnt. Die Maximalgeschwindigkeit der Entfernung des Wassers liegt zwischen 85–90° und das Ende des Vorgangs zwischen 250–300°.

Wie erwähnen, daß die Temperatur stufenweise mit einer Geschwindigkeit von 5° min anstieg. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Bestimmung der Anzahl der Wassermoleküle mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse

Komplexe Verbindung	Anfangsgewicht der Probe mg	Endgewicht der Probe mg	Verlust des Gewichtes, %		Moleküle H_2O
			Ber.	*Gef.*	
$Na_4[ThW_8O_{28}]\cdot 25\ H_2O$	360,4	302,3	16,71	16,13	25
$(NH_4)_4[ThW_8O_{28}]\cdot 13\ H_2O$	116,0	101,2	9,56	9,79	13
$K_4[ThW_8O_{28}]\cdot 18\ H_2O$	317,8	280,6	12,31	11,73	18
$Rb_4[ThW_8O_{28}]\cdot 16\ H_2O$	771,7	697,4	10,35	9,63	16
$Cs_4[ThW_8O_{28}]\cdot 8\ H_2O$	173,0	163,6	9,04	9,20	8

7. Elementare chemische Analyse

Die synthetisierten Komplexverbindungen wurden bei Wärme mit einer konzentrierten Natriumhydroxidlösung zersetzt, dann wurde jedes Element folgenderweise bestimmt:

– Thorium gravimetrisch als ThO_2.[10]

– Wolfram gravimetrisch als WO_3, nachdem es mit Salzsäure und Zinchonin gefällt wurde.

– Die Alkalimetalle flammphotometrisch (Na und K) und mit der Methode mit Tetraphenylborat (für K^+, Rb^+, Cs^+und $NH_4{}^+$).

– Der Stickstoff nach Kjeldahl.

– Die Anzahl der Wassermoleküle aus jedem Komplex thermogravimetrisch (Tab. 1).

SCHLUSSFOLGERUNGEN

— Es wurde zum ersten Male eine neue Gruppe von Heteropolywolframaten mit dem Zentralion Th (IV), der Allgemeinformel: $Me^I_4\ [ThW_8O_{28}]\cdot xH_2O$, wo $Me^I = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ und $NH_4{}^+$, usw., synthetisiert.

— Die Basizität dieser Salze wurde in allen Fällen als vier gefunden und wurde durch konduktometrische Titrationen mit einwertigem Thaliumazetat und Natriumhydroxid bestimmt.

— Die chemischen Analysen der synthetisierten Alkalisalze und der entsprechenden Heteropolysäure ergeben das Verbindungsverhältnis Th : W = 1 : 8.

---

[10] T. Dupuis und C. Duval, *Analyt. Chim. Acta*, **3**, 589 (1949).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1335–1339(1971)

[illegible]

Tabelle 1

[illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	25
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	18
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	16
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	16
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9

[illegible]

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde zum ersten Male eine neue Gruppe von Heteropolywolframaten mit dem Zentralion Tl(III), der Allgemeinformel: $Me_2[TlW_6O_{24}]\cdot nH_2O$, wo Me = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ und NH_4^+ sind, synthetisiert.

Die Basizität dieser Säure wurde in allen Fällen als vier ermittelt und zwar durch konduktometrische Titration und [illegible] mit Natriumhydroxid bestimmt.

Die chemischen Analysen der synthetisierten Alkalisalze und der entsprechenden Heteropolysäure ergeben das Verbindungsverhältnis Tl : W = 1 : 6.

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 9, 1341–1346 (1971)

HETEROPOLYWOLFRAMATE DES U(IV).III [1,2]

STUDIUM DER ABSORPTIONS- UND REFLEXIONSSPEKTREN SOWIE DER MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN

GH. MARCU und A. BOTAR

vom Chemie-Institut des Unterrichtsministeriums Cluj, str. Donath 65–103

Eingegangen am 29. Januar 1971

Es wurden die Absorptions- und Reflexionsspektren sowie die magnetischen Eigenschaften der Heteropolywolframate $Na_4 [UW_8O_{28}].24 H_2O$ und $Na_6 [UThW_{18}O_{61}]. 55 H_2O$ untersucht. Aufgrund der Ergebnisse folgt, daß diese Heteropolywolframate der Klasse der oktokoordinierten U(IV)-Verbindungen mit regelmäßiger Symmetrie zugeordnet werden können, was aus dem Wert des magnetischen Moment $\mu_{eff} = 2{,}8$ M.B. ebenfalls ersichtlich ist. Diese U (IV)-Verbindungen weisen somit eine kubische Symmetrie auf.

In vorhergehenden Arbeiten [1,2] wurde die Synthese sowie einige physikalische und chemische Eigenschaften der U(IV)-bzw. U(IV) und Th(IV)-Heteropolywolframate untersucht. Als Fortsetzung unserer diese Heteropolywolframatgruppen betreffenden Studien, wurden ihre Absorptions- und Reflexionsspektren sowie die magnetischen Eigenschaften zwecks Strukturbestimmung untersucht.

1. Absorptions- und Reflexionsspektren

Die Elektronenspektren verschiedener U(IV)-Verbindungen in festem Zustand und in Lösung bilden den Gegenstand zahlreicher Studien. [3–12] Jorgensen [3] identifizierte erstmals die Elektronenübergänge im Spektrum des U(IV). Er nahm an, daß der Grundzustand des U(IV) mit der Elektronenstruktur $5f^2$, $^3H_4$ ist und berechnete die entsprechenden Terme anhand der elektrostatischen Wechselwirkungsintegralen des La (II).

---

[1] R. Ripan und A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1529 (1970).

[2] R. Ripan und A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, 1970 (im Druck).

[3] C. K. Jorgensen, *Dan. Mat. Fys. Medd.*, **29**, 7 (1955).

[4] R. A. Satten, D. Young und D. M. Gruen, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1140 (1960).

[5] S. A. Pollack und R. A. Satten, *J. Chem. Phys.*, **36**, 804 (1962).

[6] C. K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 251 (1963).

[7] J. L. Ryan und C. Jorgensen, *Mol. Phys.*, **7**, 17 (1963).

[8] B. J. Trzebiatowska und K. Bukietynska, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **19**, 38 (1961).

[9] D. M. Gruen und M. Fred, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3850 (1954).

[10] D. M. Gruen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2117 (1954).

[11] S. Nasu, *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 1753 (1964).

[12] R. J. Ackermann, R. J. Thorn und G. H. Winslow, *J. Opt. Soc. Amer.*, **49**, 1107 (1959).

U (IV) besitzt die typischen Eigenschaften eines Ions mit 5f-Struktur. Die im Absorptionsspektrum des U(IV) aufkommenden Banden sind durch schwache Intensität charakterisiert und sind auf Übergänge innerhalb der f-Orbitale zurückzuführen. Um eine quantitative Auswertung der Spektren zu erhalten, wird angenommen, daß die Absorptionsbanden von Elektronenübergängen innerhalb der f-Orbitale herrühren, welche laut Selektions-Regeln gewöhnlich verboten sind. Zu erwähnen ist, daß der Einfluß des Ligandenfeldes bei U(IV) immer im sichtbaren Bereich der Elektronenspektren auftritt.

Durch Vergleich der Absorptionsspektren einiger U(IV)-Verbindungen bekannter Struktur mit denen die untersuchten U(IV)-Heteropolywolframate können wichtige, die Struktur letzterer betreffende Informationen erhalten werden. Die Aufnahme der Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich wurde an wäßrigen Lösungen von $Na_4[UW_8O_{28}]$. .24 H_2O ($c = 10^{-3}$ M) und $Na_6\,[UThW_{18}O_{61}].55H_2O$ ($c = 10^{-2}$M), mit einem Beckman DK-2A-Spektrophotometer mit automatischer Registrierung bei Zimmertemperatur aufgenommen (Abb.1).

Die Absorptionsspektren der untersuchten Heteropolywolframate sind untereinander identisch und dem der festen Lösungen von UO_2 in ThO_2[10–12] sehr ähnlich. Während reines UO_2 neben dem Maximum von 670 mμ ein steiles Anwachsen der Absorption unterhalb 600 mμ aufweist, weisen die Gemische mit viel ThO_2 (10% UO_2 + 90% ThO_2) sowie andere U (IV)-Salze Absorptionsmaxima bei 655, 600, 540 und 511 mμ auf, wobei intensive Absorption erst bei 460 mμ beginnt (Abb. 2).

Die Absorptionsspektren der untersuchten U(IV)-Heteropolywolframate weisen Maxima bei 685, 660, 620 und 560 mμ auf, während die starke Absorption unterhalb 498 mμ eintritt.

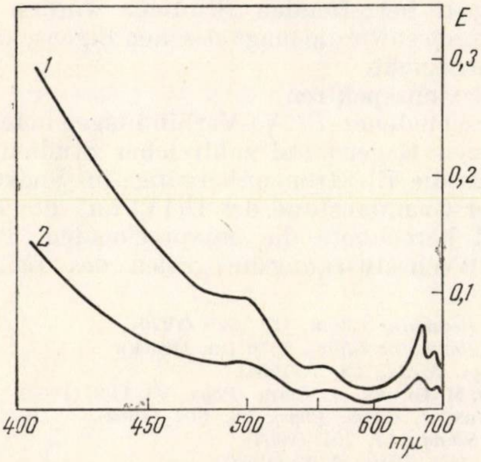


Abb. 1. — Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich der wäßrigen Lösungen der Verbindungen :

1. $Na_4[UW_8O_{28}].xH_2O$.
2. $Na_6[UThW_{18}O_{61}].xH_2O$.

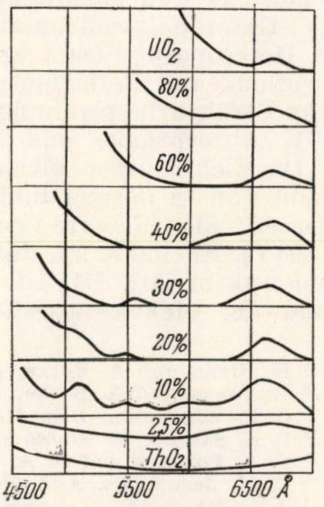


Abb. 2. — Absorptionspektrum der festen Lösungen von UO_2 in ThO_2.

Um einen Vergleich mit den Elektronenspektren der U(IV)-Verbindungen bekannter Struktur vornehmen zu können, wurden die Reflexionsspektren der studierten U(IV)-Heteropolywolframate aufgenommen. Die Reflexionsspektren der U(IV)-Verbindungen verschiedener Koordinationsziffern können aufgrund der Bandenintensitäten in drei Klassen eingeteilt werden [13] :

a) Spektren „schwacher" Intensität, wenn die Koordinationsziffer des Urans sechs und es zentrumsymmetrisch eingebaut ist.

b) Spektren „starker" Intensität wenn die Koordinationsziffer des Urans größer als sechs und das Symmetriezentrum abwesend ist.

c) Spektren „mittlerer" Intensität, welche den Spektren „starker" Intensität ähnlicher als denen „schwacher" Intensität sind. Sie weisen auf des Fehlen eines Symmetriezentrums hin sowie darauf, daß die oktaedrische oder kubische Symmetrie durch die Gegenwart nichtäquivalenter Liganden zerstört wurde.

Die Bestimmungen wurden mittels eines VSH-1-Zeiss-Spektrophotometers vorgenommen und sind in Abb. 3 und 4 angegeben.

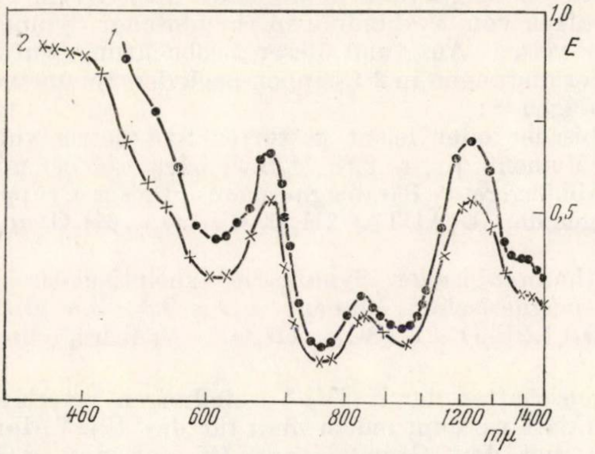


Abb. 3. — Das zerstreute Reflexionsspektrum der Verbindungen :
1. $Na_4[UW_8O_{28}].xH_2O$
2. $Na_6UThW_{18}O_{61}.xH_2O$.

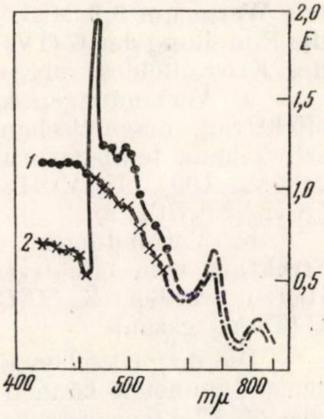


Abb. 4. — Das zerstreute Reflexionsspektrum der untersuchten Heteropolywolframate im MgO-Verdünnungsmittel (Verhältnis 1 : 1) :
1. $Na_4[UW_8O_{28}].xH_2O$
2. $Na_6[UThW_{18}O_{61}].xH_2O$.

Die Positionen der Maxima der Absorptionsbanden sind denen des $U(C_2O_4).6H_2O$ und $U(SO_4)_2.4H_2O$[13] sehr nahegelegen.

Wird die prozentuelle Konzentration des Urans in den untersuchten Heteropolywolframaten und $U(C_2O_4)_2.6H_2O$ ebenfalls in Betracht gezogen, ist zu bemerken, daß die Intensitäten der Banden ebenfalls innerhalb der Extinktionsskala 0–2 zu finden sind.

---

[13] P. Gaus, B. J. Hathaway und B. C. Smith, *Spectrochim. Acta*, **29**, 1589 (1965).

Aufgrund der erhaltenen Daten kann gefolgert werden, daß die untersuchten U (IV)-Heteropolywolframate der Klasse der U (IV)-Verbindungen mit Spektren „starker" Intensität zuzuordnen sind, sowie die Tatsache, daß die Koordination des Urans größer als sechs ist.

Die spektroskopischen Daten führen somit zu der Schlußfolgerung, daß U(IV) in den studierten Heteropolywolframaten oktokoordiniert ist, während die Symmetrie des Kristallfeldes vom selben Typus mit derjenigen des UO_2, $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ist. Nun gilt noch festzustellen, ob die acht Sauerstoffionen das Uranion kubisch (wie in UO_2 oder $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$) oder antiprismatisch wie in $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ einbauen.

2. Magnetische Eigenschaften.

Die magnetochemische Methode liefert Informationen über die elektronische Struktur des sich im Grundzustand befindenden Elementes. Aus Literaturangaben ist ersichtlich, daß die experimentellbestimmten effektiven magnetischen Momente für verschiedene U(IV)-Verbindungen zwischen 2,8 und 3,8 M.B. liegen. Für U(IV)-Verbindungen kubischer Symmetrie liegen die effektiven magnetischen Momente dem Werte 2,8 M.B. näher, während diejenigen von Verbindungen rhombischer Symmetrie Werte um 3,8 M.B. aufweisen. Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Einteilung der U (IV)-Verbindungen in 2 Gruppen nach der Symmetrie des Kristallfeldes vorgeschlagen [14]:

a) Verbindungen kubischer oder leicht gestörter Symmetrie vom effektiven magnetischen Moment $\mu_{\text{eff}} = 2{,}8$ M.B., oder solche mit schwachem, temperaturunabhängigem Paramagnetismus. Dieser Gruppe gehören UO_2, U(IV)-Halogenide, U(ÄDTA)$.2H_2O$, $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $[(CH_3)_4N]_2UCl_6$ an.

b) Verbindungen orthorhombischer Symmetrie (antiprismatische Struktur) vom effektiven magnetischen Moment $\mu_{\text{eff}} = 3{,}3 - 3{,}8$ M.B. Hierzu werden $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 2H_2O$ $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $U(Acac)_4$ und $U(TTA)_4$ gezählt.

Die magnetischen Eigenschaften der U (IV)-Verbindungen verschiedener Symmetrie können erklärt werden, indem man für das U (IV)-Ion eine $5f^2$-Elektronenstruktur und den Grundzustand $^3H_4$ annimmt. [15-23] Im Falle des UO_2 wird eine starke Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur beobachtet ($\mu_{\text{eff}} = 2{,}7$ M.B.). [17] Urandioxid besitzt die bekannte Struktur des Fluorits, in welcher das Metallion U^{4+} sich im Zentrum eines von acht Sauerstoffionen umgebenen Kubus befindet. [24, 25]

[14] B. J. Trzebiatowska, *J. Chem. Phys.*, **60**, 843 (1963).

[15] C. A. Hutchison Jr. und G. A. Candela, *J. Chem. Phys.*, **27**, 707 (1957).

[16] G. A. Candela, C. A. Hutchison Jr. und W. B. Lewis, *J. Chem. Phys.*, **30** 246 (1958).

[17] W. Trzebiatowski und P. W. Selwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4502 (1950).

[18] J. J. Dawson, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 429.

[19] W. Elliot, *Phys. Rev.*, **76**, 431 (1949).

[20] A. A. Grinberg, *Zhur. neorg. Khim.*, **3**, 204 (1958).

[21] R. Pappalardo und C. K. Jorgensen, *Helv. Phys. Acta*, **37**, 79 (1964).

[22] J. P. Day und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 197.

[23] B. C. Lane and L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 239 (1969).

[24] R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 99 (1948).

[25] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **2**, 388 (1949).

Zwecks Erlangung von der Struktur der Heteropolywolframate $Na_4[UW_8O_{18}].24H_2O$ und $Na_6[UThW_{18}O_{61}].55H_2O$ betreffende Daten, wurde ein systematisches magnetochemisches Studium vorgenommen. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden nach Gouy mittels einer im Chemischen Institut Cluj gebauten Vorrichtung durchgeführt. Die Genauigkeit der Messungen ist $\pm 1\%$. Als Vergleichssubstanz wurde $CuSO_4.5H_2O$ gewählt, von einer spezifischen magnetischen Suszeptibilität $\chi_g = 5{,}94.10^{-6}$ c.g.s. Einheiten, bei konstanter Temperatur von 25°.[26]

Die molaren magnetischen Suszeptibilitäten der studierten Verbindungen für Diamagnetismus korrigiert sind:

$$(\chi_M)_{\text{korrigiert}} = 3000.10^{-6} \text{ für } Na_4\,[UW_8\,O_{28}]\cdot 24\,H_2O$$

$$(\chi_M)_{\text{korrigiert}} = 3530.10^{-6} \text{ für } Na_6\,[UThW_{18}\,O_{61}].55H_2O$$

Das effektive magnetische Moment wurde mit Hilfe der Beziehung:

$$\mu_{\text{eff}} = 2{,}839\sqrt{(\chi_M)_{\text{korrigiert}}\cdot T}$$

berechnet.

Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt, neben den effektiven magnetischen Momenten einiger in der Literatur angeführten U (IV)-Verbindungen.

Tabelle 1

Die effektiven magnetischen Momente der untersuchten Heteropolywolframate und einiger in der Literatur angeführten U(IV)-Verbindungen

Lfd· Zahl	Verbindung	μ_{eff} (M.B.)
1	$Na_4[UW_8O_{28}].24\ H_2O$	2,66
2	$Na_6[UThW_{18}O_{61}].55\ H_2O$	2,88
3	UO_2	2,7
4	$U(C_2O_4)_2.6\ H_2O$	2,8
5	$U\ (EDTA).2H_2O$	2,7
6	$U(SO_4)_2.4\ H_2O$	3,5
7	$U(TTA)_4$	3,6

Aufgrund des Wertes des effektiven magnetischen Momentes kann gefolgert werden, daß die untersuchten U (IV)-Heteropolywolframate der Klasse der oktokoordinierten U (IV)-Verbindungen mit regelmäßiger Symmetrie angehören. Auf die gleiche Art kann angenommen werden, daß sich U (IV) in den entsprechenden Heteropolyanionen in einem Kristallfeld von regelmäßiger Symmetrie befindet, genau wie in den U(IV)-Verbindungen kubischer Symmetrie vom $\mu_{\text{eff}} = 2{,}8$ M.B.

---

[26] M. Kral, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 2841 (1964).

Im Falle der untersuchten U(IV)-Heteropolywolframate zeigt das Studium der magnetischen Eigenschaften, daß sich Uran in der vierwertigen Oxydationsstufe (mit einer $5f^2$-Elektronenstruktur) befindet, während das effektive magnetische Moment $\mu_{eff} = 2{,}8$ M.B. diese Komplexe der Klasse der U (IV)-Verbindungen kubischer Symmetrie zuordnet.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

— Es wurden die Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich der wäßrigen Lösungen der Verbindungen: $Na_4[UW_8O_{28}].24H_2O$ und $Na_6[UTW_{18}O_{61}].55H_2O$ aufgenommen. Diese sind identisch untereinander und denen der festen Lösungen von UO_2 in ThO_2 im sichtbaren Bereich sehr ähnlich.

— Es wurden die Reflexionsspektren der untersuchten Heteropolywolframate bestimmt. Die Positionen der Maxima der Absorptionsbanden sind denen des $U(C_2O_4)_2.6H_2O$ und $U(SO_4)_2.4H_2O$ sehr nahegelegen. Aufgrund der erhaltenen experimentellen Ergebnisse , daß die untersuchten U (IV)-Heteropolywolframate der Klasse der U (IV)-Verbindungen mit Spektren „starker" Intensität angehören und die Koordination des U (IV) größer als sechs ist.

— Das Studium der magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen beweist, daß U (IV) oktokoordiniert und die Anordnung der acht Sauerstoffionen um Uran derjenigen aus UO_2 und $U(C_2O_4)_2.6H_2O$ ähnlich ist.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1347–1355 (1971)

COMPLEXES OF TRANSITIONAL METALS WITH TERTIARY ARSINES. IV[1]. SPLITTING REACTIONS OF THE HALOGEN BRIDGES OF THE BINUCLEAR COMPLEXES OF PALLADIUM (II) HALIDES WITH TRIARYLARSINES

D. NEGOIU and V. ŞERBAN

Laboratory of Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Spl. Independenţei 87, Bucharest
Romania

Received April 20, 1971

New mononuclear and binuclear complexes of palladium halides with triarylarsines (triphenyl, tri-*p*-tolyl and tri-*m*-xilylarsine) are obtained and the splitting reactions of the halogen bridges in the binuclear complexes are studied. Besides the known compounds $[PdX_2(\text{amine})AsR_3]$, obtained by splitting up the binuclear compounds with primary amines, mixed mononuclear complexes $[PdX_2AsR_3AsR_3]$ and $[PdX_2PR_3AsR_3]$ were prepared by breaking the bridge with tertiary phosphines and arsines. The characteristics and structure of the compounds $[Pd_2X_4L_2]$ and $[PdX_2LL']$ are discussed.

The first type $[Pd_2X_4L_2]$ binuclear complexes of palladium (II) halides with trialkylarsine were obtained by Mann and Purdie. [2] Similar compounds, derived from palladium (II) chloride, but with phosphorus trichloride or trialkylphosphites as neuter ligands were obtained by Fink in 1892. [3] He observed that these combinations react with ammonia giving ionic compounds of the type $[PdCl_2(NH_3)_2P(OCH_3)_3]\,Cl$, which proves that in the initial compound $[PdCl_2P(OCH_3)_3]_2$ the two ester molecules are bound to different palladium atoms. The same author [4] obtained two mixed complexes $[PdCl_2(p\text{-toluidine})\,P(OCH_3)_3]$ and $[PdCl_2(p\text{-toluidine})\text{-}P(OC_2H_5)_3]$ through reaction $[PdCl_2\,P(OCH_3)_3]_2$ $[PdCl_2\,P(OC_2H_5)_3]_2$ with a *p*-toluidine excess. Later on [5–10] one has shown that similar splitting reactions of the bridges take place with different monoamines for all binuclear compounds of palladium (II) and platinum (II), following generally diagram (1) in which L = C_2H_4, PR_3, $P(OR)_3$, AsR_3, SbR_3, R_2S, R_2Se and R_2Te.

---

[1] Part III. D. Negoiu and V. Şerban, *Anal. Univ. Bucureşti, Seria Chimie*, **19**, 47 (1970).

[2] F. G. Mann and D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 873.

[3] E. Fink, *Compt. rend.*, **115**, 176 (1892); **126**, 646 (1898).

[4] E. Fink, *Compt. rend.*, **123**, 603 (1896).

[5] F. G. Mann, *Ann. Reports*, **35**, 148 (1938).

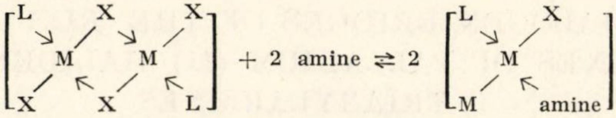
[6] J. Chatt and F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1622.

[7] J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 652.

[8] J. Chatt and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3858; **1957**, 2445.

[9] J. Chatt, L. A. Duncanson and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4461; **1958**, 3203.

[10] J. Chatt and A. D. Westland, *J. Chem. Soc.*, (A), **1968**, 88.



(1)

The binuclear complexes of palladium (II) halides with trinaphthylarsine have been recently described [1] but without any attempt of splitting the halide bridges. The present paper describes new type $[PdX_2As(aryl)_3]_2$ binuclear complexes and the product of their reaction with different primary amines, phosphines and tertiary arsines.

RESULTS

The binuclear complexes $[Pd_2X_4(AsR_3)_2]$ (X = Cl, Br, I; R = = phenyl, *p*-tolyl; X = Cl, R = *m*-xylyl) were obtained with a quantitative yield either by processing directly palladium (II) chloride with triarylarsine in acetone in stoichiometric quantities according to reaction (2) or processing the suspension in acetone of the mononuclear complex with the stoichiometric quantity of palladium (II) halide according to equation (3):

$$2PdCl_2 + 2AsR_3 \rightarrow [Pd_2Cl_4(AsR_3)_2] \qquad (2)$$

$$PdCl_2(AsR_3)_2 + PdCl_2 \rightarrow [Pd_2Cl_4(AsR_3)_2] \qquad (3)$$

The corresponding mononuclear complexes were obtained from palladium (II) chloride and triarylarsine in acetone, in the molar ratio 1 : 1. For the synthesis of mono- or bi-nuclear bromo- and iodo-derivatives, the reactions were carried out with palladium(II) chloride in the presence of a high excess of sodium bromide, and potassium iodide.

Table 1 gives some characteristics of the compounds $[PdX_2(AsR_3)_2]$ and $[Pd_2X_4(AsR_3)_2]$ synthesized in this paper. They appear as crystalline powders coloured from yellow to brown and are nonelectrolytes in nitrobenzene. The binuclear complexes have a darker shade, higher melting points and a much lower solubility in organic solvents than the mononuclear complexes. The compounds $[PdX_2(As(aryl)_3)_2]$ disolve easily in chloroform and methylene chloride, less in nitro-benzene, benzene and acetone, and are hardly soluble in ethyl alcohol, ethyl ether and water. The compounds $[Pd_2X_4(As(aryl)_3)_2]$, except the derivatives of tri-*p*-tolylarsine, easily soluble in chloroform and methylene chloride, are difficultly solved in all the solvents tried.

Table 1

Complexes of palladium (II) halides with triarylarsine (Theoretical values in brackets)

Compound	C	H	Pd	Colour	M.p.	Conductivity	
						$\times 10^{-4}$ M	$\Lambda(\Omega^{-1}cm^2mol^{-1})$
$[PdCl_2(As(C_6H_5)_3)_2]$	(54.79) 54.2	(3.80) 3.1	(13.48) 13.1	yellow	290–2	1.12	0.60
$[PdBr_2(As(C_6H_5)_3)_2]$	(49.20) 49.9	(3.40) 3.8	(12.11) 11.9	orange-yellow	293–4	1.08	0.85
$[PdI_2(As(C_6H_5)_3)_2]$	(44.43) 43.7	(3.08) 3.02	(10.94) 11.6	brown	252–4	0.98	0.85
$[PdCl_2(As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3)_2]$	(57.72) 57.5	(4.81) 4.6	(12.18) 11.7	goldish-yellow	278–9	1.20	0.73
$[PdBr_2(As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3)_2]$	(52.39) 52.7	(4.36) 4.2	(11.57) 11.2	orange-red	275–7	1.15	0.92
$[PdI_2(As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3)_2]$	(47.71) 47.2	(3.98) 3.6	(10.73) 10.2	brown	225–6	1.05	0.83
$[PdCl_2(As(m\text{-}(CH_3)_2C_6H_3)_3)_2]$	(60.17) 59.5	(5.64) 5.9	(11.11) 11.6	yellow	267–9	1.10	0.95
$[Pd_2Cl_4(As(C_6H_5)_3)_2]$	(44.68) 45.0	(3.10 3.1	(22.01) 21.2	brown-red	320–2	0.85	1.20
$[Pd_2Br_4(As(C_6H_5)_3)_2]$	(38.62) 38.2	(2.62) 2.5	(18.59) 17.9	brown	302–4	0.90	0.98
$[Pd_2I_4(As(C_6H_5)_3)_2]$	(32.42) 32.9	(2.25) 2.5	(15.97) 16.5	brown	308–10	1.15	1.22
$[Pd_2Cl_4(As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3)_2]$	(47.92) 47.5	(3.99) 4.2	(20.25) 20.6	light-brown	265–7	0.95	1.05
$[Pd_2Br_4(As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3)_2]$	(41.02) 41.4	(3.41) 3.6	(17.32) 18.0	red-brown	286–8	0.95	1.24
$[Pd_2I_4(As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3)_2]$	(35.48) 36.0	(2.96) 3.1	(15.3) 15.4	brown-black	298–9	0.80	1.00
$[Pd_2Cl_4(As(m\text{-}(CH_3)_2C_6H_3)_3)_2]$	(51.74) 52.2	(4.76) 4.5	(18.75) 18.4	orange-yellow	269–7	0.98	0.78

Without being described, the compounds $[PdCl_2(As(C_6H_5)_3)_2]$ and $[PdI_2(As(C_6H_5)_3)_2]$ have been mentioned by Burmeister and Basolo[11] as well as by Senise and Levi.[12]

Complex binuclear combinations with thus synthetized halogen bridges, were then splitt up to mixed mononuclear complexes PdX_2LL' using not only different primary amines as described in literature for trialkylarsinic derivates, but also triarylarsines and triarylphosphines to break the bridge. The splitting reaction takes place rapidly, the procedure taking generally place according to the following scheme : the solution or suspension of the binuclear complex in chloroform, methylene chloride or acetone is processed at room temperature, under continuous stirring, with the solution in acetone of the corresponding reactant-amine, phosphine, or arsine — in a strictly stoichiometric quantity. Perfectly clear solutions are always obtained, the colour passing immediately to a lighter shade. By concentrating in vacuum or bubbling an inert gas through these solutions, crystals of the mixed mononuclear complexes are separated. By completely evaporating the solvent, the tri-m-xylylarisine and trinaphthylarsine derivatives give vitreous masses from which after recrystallization with alcohol one obtains the compounds $[PdX_2LL']$. Secondary reactions take place in the presence of an excess of reactant, or when heated, or sometimes when the solution is concentrated through spontaneous (slow) evaporation.

Table 2 gives some characteristics of the mixed complexes thus obtained. The type $[PdX_2LL']$ complexes are beautifully crystallized, coloured from yellow to red, and much easier soluble in organic solvents than the binuclear complexes from which they derive.

DISCUSSIONS

The measurement of the dipole moments of numerous compounds of $[PdX_2(As(alkyl)_3)_2]$ type have shown that these have a *trans* symmetry[8,13] though Mann and Purdie[14] affirm that in a crsytalline form $[PdCl_2(As(CH_3)_3)_2]$ is a *cis*-isomer. It is known that the presence of the aryl radical in the molecule of the ligand leads to a lowered solubility of the complexes. The rather high solubility in non-polar solvents (benzene, carbon tetrachloride) of the mononuclear complexes obtained in this paper, of the $[PdX_2L_2]$ as well as of the $[PdX_2LL']$ type is a nearly certain proof of these compounds' *trans*-symmetry, though in their solutions (unlike the complexes of bivalent platinum) rearrangement reactions take place spontaneously, the existence of a lability of the geometric isomers of palladium (II) complexes being a proved matter. The reactions (4) and (5) of palladium (II) dichlorobis-triphenylarsine with ethylene-diamine and 2,2'-dipyridyl with the forming of $[Pd\ en_2][PdCl_4]$, respectively $[PdCl_2\ dipy]$ cannot be explained otherwise than by taking into acount

---

[11] J. L. Burmeister and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **3**, 1587 (1964).

[12] P. Senise and F. Levi, *Anal. Chim. Acta* **30**, 422 (1964).

[13] J. Chatt and R. G. Wilkins, *J. Chim. Soc.*, **1953**, 70.

[14] F. G. Mann and D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1549.

Type $[PdX_2\ (AsR_3)L]$ complexes (theoretical values in brackets)

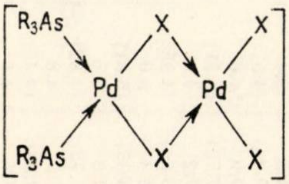
Compound	L	C	H	Pd	Colour	M.p.	Conductivity	
							$\times 10^{-4}$ M	Λ (Ω^{-1}cm^{2}mol^{-1})
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$[PdCl_2[NC_5H_5)As(C_6H_5)_3]$	pyridine	(49.08) 49.8	(3.55) 3.8	(18.92) 18.5	orange-yellow	238–9	1.03	1.10
$[PdBr_2(NC_5H_5)As(C_6H_5)_3]$	pyridine	(42.38) 43.1	(3.07) 3.3	(16.35) 16.2	orange-red	240–2	1.22	0.85
$[PdI_2(NC_5H_5)\ As\ (C_6H_5)_3]$	pyridine	(37.03) 36.6	(2.68) 2.7	(14.23) 14.7	light-brown	245–7	1.14	0.92
$[PdCl_2(NC_5H_{11})As(C_6H_5)_3]$	piperidine	(48.56) 49.2	(5.10) 4.8	(18.72) 18.8	yellow	200–2	1.00	1.30
$[PdBr_2(NC_5H_{11})As(C_6H_5)_3]$	piperidine	(42.79) 42.1	(4.48) 4.2	(16.64) 16.0	orange-red	195–6	1.28	0.98
$[PdI_2(NC_5H_{11})As(C_6H_5)_3]$	piperidine	(36.73) 37.5	(3.46) 3.3	(14.14) 13.8	light-brown	160–2	0.92	0.80
$[PdCl_2P(C_6H_5)_3As(C_6H_5)_3]$	triphenylphosphine	(57.96) 57.8	(4.02) 4.1	(14.28) 13.9	yellow	285–7	1.30	1.25
$[PdBr_2P(C_6H_5)_3As(C_6H_5)_3]$	triphenylphosphine	(51.79) 51.6	(3.59) 3.6	(12.75) 12.5	orange-yellow	284–6	1.12	1.04
$[PdI_2P(C_6H_5)_3As(C_6H_5)_3]$	triphenylphosphine	(46.56) 46.0	(3.20) 3.1	(11.46) 11.3	brown	255–7	1.10	0.95
$[PdCl_2As(C_6H_5)_3As(C_6H_5)_3]$	triphenylarsine	(57.79) 57.4	(3.80) 3.5	(13.48) 13.1	yellow	288–9	0.90	1.06
$[PdCl_2(NC_5H_5)As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3]$	pyridine	(51.63) 52.0	(4.30) 4.7	(17.61) 18.1	orange	248–9	0.98	0.95
$[PdCl_2(NC_5H_{11})As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3]$	Piperidine	(51.11) 51.5	(5.24) 5.4	(17.43) 17.8	orange-yellow	170–2	1.08	0.75
$[PdCl_2P(C_6H_5)_3As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3]$	triphenylphosphine	(59.44) 59.0	(4.57) 4.6	(13.51) 13.4	yellow	235–7	1.25	0.93
$[PdCl_2As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3.$ $As(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3]$	tri-p-tolylarsine	(57.72) 57.2	(4.81) 4.9	(12.18) 11.9	goldish-yellow	277–8	1.14	1.24
$[PdCl_2(NC_5H_5)$ $As(m\text{-}(CH_3)_2C_6H_3)_3]$	pyridine	(53.84) 54.4	(4.95) 5.0	(16.46) 16.2	yellow	136–8	1.00	1.02
$[PdCl_2(NC_5H_{11})$ $As(m\text{-}(CH_3)_2C_6H_3)_3]$	piperidine	(53.35) 53.3	(5.81) 5.5	(16.31) 15.8	yellow	170–3	0.98	1.20
$[PdCl_2As(C_6H_5)_3$ $As(m\text{-}(CH_3)_2C_6H_3)_3]$	triphenylarsine	(57.72) 57.7	(4.82) 4.8	(12.19) 12.13	yellow	250–2	1.25	1.36
$[PdCl_2(NC_5H_{11})As((CH_3)_3$ $C_6H_2)_3]$	piperidine	(58.49) 58.0	(4.45) 4.6	(14.95) 14.8	greenish-yellow	185–7	1.04	0.90

the existence of an equilibirum between the two geometric isomers which are being displaced, in favour of the *cis*-isomer, as the very stable and difficultly soluble chelatic derivatives, are formed.

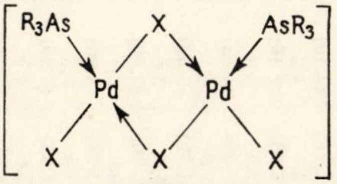
$$2\,[PdCl_2\,(AsPh_3)_2] + 2\,en = [Pd\,en_2]\,[PdCl_4] + 4\,AsPh_3 \qquad (4)$$

$$[PdCl_2\,(AsPh_3)_2] + dipy = [PdCl_2\,dipy] + 2\,AsPh_3 \qquad (5)$$

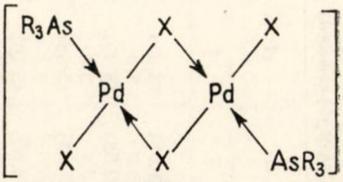
The structure of the derivatives with halide bridges of palladium (II) and platinum (II) of the type described in this note, were the object of several papers. [2,6,7,15-18] The halide bridge was suggested by Pfeiffer [19] in 1923, but its existence was only confirmed by diffraction of X-radiations in gold monobromodiethyl [20] $[AuBrEt_2]_2$ and palladium (II) dibromo(chloro)trimethylarsine [15,16] $[PdX_2AsMe_3]_2$. The compounds can theoretically exist in three isomer forms (I, II, III) among which an equilibrium in solution is possible, but of which, in solid state, only the symmetrical *trans*-form separates. The impossibility to obtain binuclear complexes when one starts from palladium (II) dichloro-(o-phenylenbisdimethylarsine), in which the bidentated ligand occupying compulsorily two coordinative points found in *cis*-position, demonstrates that the asymmetric form (I) is not present in the solution.



I



II



III

The products of the reaction of the binuclear complexes with 2,2′-dipyridyl (reaction 6) seem to point to the fact that the bridge splits "vertically" and that therefore the existence of the asymmetric form (I) should be supposed. One could also arrive at the same products if one supposes the formation of an intermediate (IV) splitting according to the dotted line. Taking account of the slight intermolecular migration of the neutral ligand molecules and terminal atoms noticed for the palladium(II) binuclear complexes, such a splitting could be accepted. Tetrachlorooxalato-bis(tributylphosphine) dipalladium (II), the arsinic derivative of which could not be isolated [2] splits according to a pattern resembling that of the instable intermediary compound (IV). The ana-

---

[15] F. G. Mann and A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 702.

[16] A. F. Wells, *Proc. Roy. Soc.*, *A*, **167**, 169 (1938).

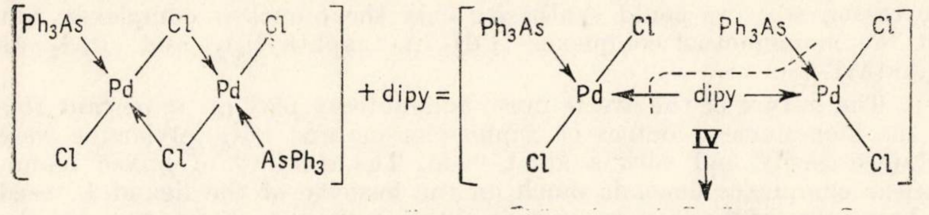
[17] J. Chatt and F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1949.

[18] J. Chatt, F. G. Mann and A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 2038.

[19] P. Pfeiffer, "Anorganische Chemie", Ed. 5, p. 66, 170.

[20] J. Chatt, F. G. Mann and A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 2086.

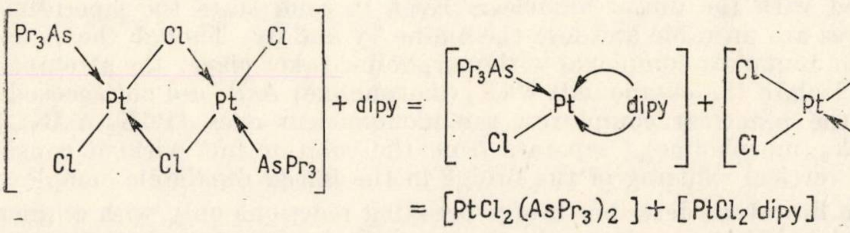
logous binuclear complexes of platinum (II) give the same final products with dipyridyl, but


Ph₃As
Cl
Cl
Pd
Pd
Cl
Cl
AsPh₃
+ dipy =
Ph₃As
Cl
Ph₃As
Cl
Pd
dipy
Pd
IV
Cl
Cl

(6)

$$[(PhAs)_2\ PdCl_2 \mid PdCl_3] + dipy = [PdCl_2(AsPh_3)_2] + [PdCl_2dipy] \qquad (7)$$

the intermediary, a ionic compound, is stabler and could be separated.[7]

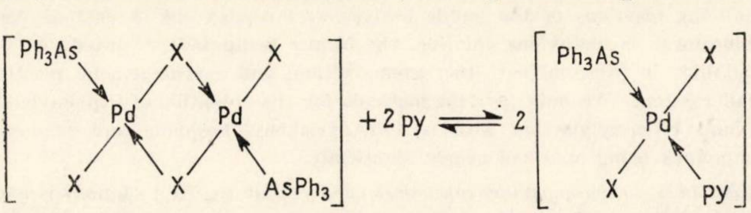

Pr₃As
Cl
Cl
Pt
Pt
Cl
Cl
AsPr₃
+ dipy =
Pr₃As
Pt
dipy
Cl
+
Cl
Cl
Pt
Cl
AsPr₃
=
= [PtCl₂(AsPr₃)₂] + [PtCl₂ dipy]

(8)

On the other hand, Chatt[7] obtains the same binuclear derivatives $Pt_2Cl_4(PPr_3)_2$ by several methods without evidencing any isomerie and from this observation draws the conclusion that only one isomer is formed in all cases.

The mixed mononuclear complexes $[PdX_2LL']$ are also *trans* isomers. This assignment is based on their solubility in nonpolar solvents and of the colour which sometimes is rather dark. In the case of platinum (II) some *cis*-isomers are known, but they are difficultly soluble in nonpolar solvents, and much lighter.

Considering the inexistence of the asymmetric isomer (I) as proved, one can consider the formation of mixed complexes as an "oblique" splitting of the halide bridge under the action of the ligand L′, as shown in equation (9) while obtaining *trans*-diacidopyridinetriphenylarsine palladium (II). The reaction is reversible; the equilibrium position is a measure


Ph₃As
X
X
Pd
Pd
X
X
AsPh₃
+ 2 py
2
Ph₃As
X
Pd
X
py

(9)

of the bridge stability depending both on the nature of the halide in the bridge and on that of the ligand L′. The effect of the halide has been investigated in the series $[Pd_2X_4(AsR_3)_2]$ ($X = Cl$, Br, I) and one has noticed that the equilibrium is displaced towards the binuclear complex as the chlorine is replaced by bromine and this by iodine. The obtention of mixed complexes [PdI_2AsPh_3L'] is difficult and takes place with a small yield. According to a former paper, [1] this is also most likely the reason why we could synthesize only the binuclear complexes, but not the mononuclear complexes [PdI_2 (As (naphthyl)$_3$)$_2$] and [Pt I_2 (As (naphthyl)$_3$)$_2$].

The nature of the arsine must undoubtedly play an important role as the mononuclear iodines of triphenylarsine and tri-*p*-tolylarsine were obtained easily and with a great yield. The stability of mixed mononuclear complexes depends much on the basicity of the ligand L′ used to break the bridge. The reaction is entire in the case of pyridine and the respective derivatives are stable. Piperidine reacts as easily, but the resulting complexes must be rapidly isolated from the solution. For a slow evaporation of the solution, the compounds [PdX_2pipAsR_3] are always unpurified with the initial binuclear. Even in solid state the piperidine derivatives are unstable and lose the amine by and by. Though the reaction of the binuclear complexes with morpholine takes place, the attempts made to isolate the compounds PdX_2 (morpholine) AsR_3 did not succeed. Besides the binuclear complexes, the mononuclear ones [$PdX_2(AsR_3)_2$] and [PdX_2 (morpholine)$_2$] separate from the solution but without considering a vertical splitting of the bridge in the initial dipalladic complex.

The literature describes bridge-breaking reactions only with amines and alkylsuphides, the latter having a marked tendency of their own to build up the bridge between the metallic atoms. [17,18] We have used tertiary phosphines and arsines to the same purpose, obtaining type [$PdX_2AsR_3PR_3$] respectively [$PdX_2AsR_3AsR_3'$] compounds, which have not been described so far. If the splitting arsine is identic to that of split binuclear complex, one obtains the mononuclear complexes described in part one of this note. The mixed complexes obtained through the splitting with tertiary arsines and phosphines are by far more stable and may easily be separated from the solution.

EXPERIMENTAL

The mononuclear and binuclear complexes in table 1 were obtained by the same methods as those described previously. [1]

The splitting reactions of the halide bridges were carried out in acetone medium as well as in chloroform or methylene chloride, the former being better suited, as owing to the lower solubility in this solvent, the isomerization and rearrangement reactions take place to a smaller extent. We only give the methods for the obtention of triphenylarsine chloroderivatives and tri-*m*-xylylarsine with pyridine, triphenylphosphine and triphenylarsine, the other compounds being obtained nearly identically.

Palladium (II) dichloropyridinetriphenylarsine. Pyridine (0.079 g; 1 mol) is added to a suspension of dipalladium (II) dichloro-μ-dichloro-bis (triphenylarsine) (0.48 g; 0.58 mol) in acetone (50 ml) stirring energetically at room temperature. After the whole pyridine quantity has been added, there results a clear yellow solution which is concentrated by bubbling dry nitrogen. When the volume of the solution has reached 20 ml, orange-yellow crsytals of the *compound* separate. One filters, washes with ethyl alcohol, and recrsystallizes from acetone.

Dichloropyridinetri-m-xylarsine palladium (II). Pyridine (0.79 g; 1 mol) is added to a suspension of dichloro-μ-dichloro-bis (tri-*m*-xylylarsine) dipalladium (II) (0.567 g; 0.5 mol) in methylene chloride. After 10 minutes stirring one obtains an orange-yellow solution which is left to evaporate spontaneously. A yellowish-red vitreous mass is obtained which, when processed with methanol, changes into a yellow powder. Recrystallization with methylene chloride will follow. The compound separates without crystallization alcohol molecules.

Dichlorotriphenylphosphinetriphenylarsene palladium (II). Triphenyl phospine (0.262 g; 1 ml) is added to a suspension of dichloro-μ-dichloro-bis (triphenylarsine) dipalladium (II) (0.48 g; 0.5 mol) in chloroform (0.40 ml). After 10 minutes stirring yellow solution is obtained to which ethyl alcohol (200 ml) is added. Nacreous yellow crystals appear which recrystallize from a chloroform-ethyl alcohol mixture.

Dichloro-bis (triphenylarsine) palladium (II). Triphenylarsine (0.25 g; 1 mol) dissolved in chloroform is added under stirring to the suspension of the binuclear complex used above (0.48 g; 0.5 mol) in chloroform (40 ml). At complete evaporation of the solvent a yellow powder results which, on recrystallization from acetone, gives big orange-red crystals.

Dichlorotriphenylarsinetri-m-sylarsine palladium (II). Triphenylarsine (0.306 g; 1 mol) in chloroform (10 ml) is added to a suspension of dichloro-μ-dichloro-bis (tri-*m*-xylylarsine) dipalladium (II) (0.567 g; 0.5 mol) in chloroform (100 ml). One stirs until a yellow solution is obtained, which, processed with methanol (200 ml), separates after 24 hours the yellow crystals of the *compound.*

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1357–1365 (1971)

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF CADMIUM COMPLEXES WITH THIAZOLYLAZO-REAGENTS

V. ARMEANU and ELENA DRĂGUȘIN

Academy of Economic Studies, Chair of Chemistry and Physics, Piața Romană 6, Bucharest and Petrochemical Industrial Trust, Bucharest, Romania

Received February 24, 1971

The qualitative and quantitative spectrophotometric study of the cadmium-thiazolylazo systems in a water-alcohol solution, is put forward. The structure and stability of the complex combinations formed, as well as the optimum working conditions have been determined.

Many organic reagents used in the spectrophotometric determination of cadmium, form with the latter complexes which are insoluble in water. Therefore the complex should be previously extracted in a suitable organic solvent. Among these reagents are: dithizone [1] and its substituted derivatives: di(-*o*-biphenyl)-thiocarbazone, di(-*p*-biphenyl)-thiocarbazone, [2] *o*,*o*′-dichlorodithizone [3]; 1,10-phenanthroline,[4] 8-quinolinol, [5] 8-mercaptoquinoline, [6] a series of triphenylmethane dyes such as crystal-violet, [7] antipyrilmethane dyes, [8] azo heterocyclic dyes namely 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN), [9,10] 6-bromo-2-diazo-benzthiazole, [11,12] anabasine-azo dyes, [13] xanthene dyes (Rhodamine B).

The reagent 6-bromine-2-diazo-benzothiazole, with the formula I, has a very high sensitivity for the Cd ion and has been used for the spectrophotometric determination of the latter, on the principle of the extraction of the complex from aqueous alkaline solutions with xylene. [14] The reagent also presents a selectivity for this cation.

---

[1] H. Fischer and G. Leopoldi, *Mikrochim. Acta*, **1**, 30 (1937); C A *31*, 5710^{9} (1937).

[2] S. Takei and T. Kato, *Technol. Repts. Tohoku Univ.* **25**, 127 (1961); CA *57*, 6585 c (1962).

[3] R. S. Ramakrishna and M. Fernandopulle, *Analyt. Chim. Acta*, **41**, 35 (1968).

[4] C. Waldelin and M. G. Mellon, *Analyt. Chem.*, **24**, 894 (1952).

[5] W. L. Meldin, *Analyt. Chem.*, **32**, 632 (1960).

[6] I. Bancovski, A. F. Ievinish and Z. E. Liepina, *Zhur. analit. Khim.*, **15**, 4 (1960).

[7] J. Courtout-Coupez and P. Guerder, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 1942.

[8] V. P. Zhivopistev and M. N. Chelnokova, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 148 (1963).

[9] W. Berger, *Z. analyt. Chem.*, **171**, 255 (1959).

[10] S. Shibata, *Analyt. Chim. Acta*, **25**, 348 (1961).

[11] D. A. Drapkina, V. G., Brudz, K. A. Smirnova and N. I. Doroshina, *Zhur. analit. Khim.*, **17**, 940 (1962).

[12] E. P. Scrobot and L. M. Bakinovskaia, *Zavodskaya Lab.*, **32**, 1452 (1966).

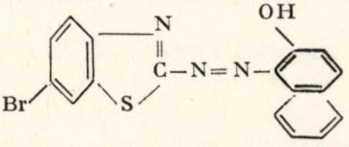
[13] T. B. Amirkhanova, V. S. Podgornova and I. P. Shesterova, *Tr. Tashkent. Univ.*, **288**, 109 (1967); C A *69*, 8086 c (1968).

[14] A. I. Lazarev and V. I. Lazarev, *Zavodskaya Lab.*, **25**, 783 (1959).

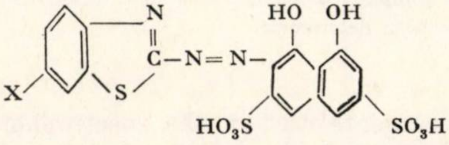
To obtain some soluble complexes, 7 new reagents have been prepared by introducing the solubilizing groups ($-OH$ and $-SO_3$) into the structure of the mentioned triazole reagent.

The general structure of the reagents is II, in which X = $-H$, $-OCH_3$; $-CH_3$; $-Br$; $-I$; $-NO_2$.

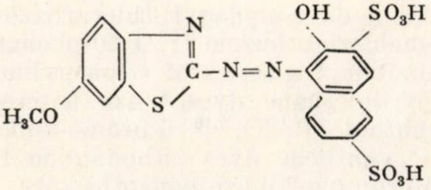
One has also obtained the reagent III (6-methoxy-benzothiazole-2-azo-hydroxy-naphthalene-3,6-disulphonic acid).



I



II



III

The reagents were synthesized starting from the respective intermediates, 2-amino-benzthiazole, substituted in position 6 of the benzthiazole cycle. These were obtained through the thiocyanidation[15] of the respective aromatic amines substituted in paraposition (*p*-anisidine, *p*-toluidine, *p*-bromine, *p*-iodine and *p*-nitro-aniline). The 2-amino-benzthiazole intermediates thus obtained, were then dinitrated using nitrosylsulphuric acid and coupled with chromotropic acid or 2-naphthol-3,6-disulphonic acid (R acid).

The reagent unsubstituted in the benzthiazole cycle was obtained in another way, namely from benzthiazole and hydroxylamine in the presence of alkalies.[16]

The composition of the reagents was checked up by determining their molecular weight making use of K. Rast's cryoscopic micromethod.

---

[15] J. Metzer and H. Plank, *Bull. Soc. chim. France*, **1956**, 1697.

[16] S. Skraup, *Liebigs Ann. Chem.*, **419**, 65 (1919).

EXPERIMENTAL

The spectrophotometric study of the Cd^{2+}-reagent systems was carried out by means of a spectrocolorimeter SPEKOL, using 10 mm vats. The study was carried out in water-alcohol solutions. The concentration of the solutions of reagents and Cd^{2+} was of 1×10^{-3}M.

To establish the optimum working conditions we have first carried out a qualitative study of the Cd^{2+}-reagent systems. We have watched spectrophotometrically the variation of the absorption of the reagents as compared to that of the complexes, *versus* the wavelength, the pH and the content in organic solvent of the solution.

The quantitative study of the systems aimed at establishing the combination ratio, the dissociation degree and the constants.

Table 1 presents the formula of the reagents obtained by us, their conventional and chemical denomination.

Among the synthesized reagents, only those marked II, IV, V and VII in table 1, form with Cd complexes having a high enough absorbance for the spectrophotometric determination of this element.

1. ABSORPTION SPECTRA

As shown in figure 1 the absorption spectra in the visible range $\lambda = 440-680$ nm of the respective reagents and complexes with Cd^{2+} present each an absorption maximum, the maximum of the complex being bathochromically shifted as compared to that of the reagent.

The study of the absorbance variation *versus* the pH in different buffer solutions has brought us to the conclusion that these latter change the absorbance of the reagents, as well as that of the complexes, because the reagents are also acid-basic indicators, having a red colour in an acid medium and a blue one in alkaline medium.

The spectrophotometric study was therefore carried out in non-buffered neutral solutions, the formation pH of the complexes being around 7.2.

2. STRUCTURE OF THE CADMIUM COMPLEXES

As part of the qualitative study of the R : Cd systems we have determined the combination ratio of the complexes formed, by means of the continuous variation method, [17] using equimolecular solutions of the reagents.

The shape of the curves $A = f(C_{Cd}/C_R + C_{Cd})$ shows (figure 2), that all formed complex present the combination ratio R : Cd = 2 : 1. The same results were obtained by the method of the molar ratio. [18–19] (Fig. 3).

---

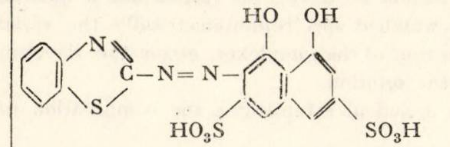
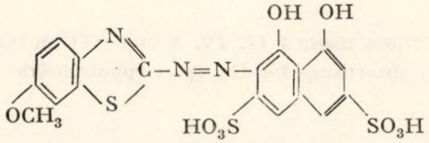
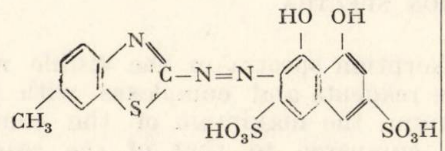
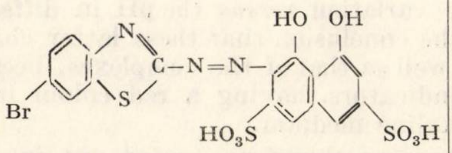
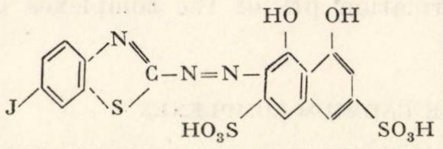
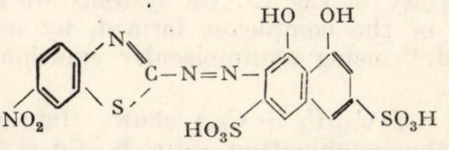
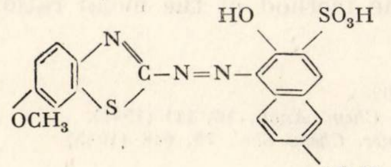
[17] P. Job, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).

[18] Y. A. Yoe and L. A. Jones, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **16**, 111 (1944).

[19] Y. A. Yoe and A. E. Harvey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 648 (1943).

Table 1

Thiazolylazo reagents and their formula

No.	Formula of reagent	Conventional denomination	Chemical denomination
I	 HO OH N C—N=N— S HO$_3$S SO$_3$H	Thiazolylazo	Benzthiazole-2-azo-chromotropic acid
II	 OH OH N C—N=N— S OCH$_3$ HO$_3$S SO$_3$H	Methoxy-thiazolylazo	6-Methoxy-benzthiazole-2-azo-chromotropic acid
III	 HO OH N C—N=N— S CH$_3$ HO$_3$S SO$_3$H	Methyl-thiazolylazo	6-Methyl-benzthiazole-2-azo-chromotropic acid
IV	 HO OH N C—N=N— S Br HO$_3$S SO$_3$H	Bromo-thiazolylazo	6-Bromo-benzthiazole-2--azo-chromotropic acid
V	 HO OH N C—N=N— S J HO$_3$S SO$_3$H	Iodo-thiazolylazo	6-Iodo-benzthiazole-2-azo-chromotropic acid
VI	 HO OH N C—N=N— S NO$_2$ HO$_3$S SO$_3$H	Nitro-thiazolylazo	6-Nitro-benzthiazole-2--azo-chromotropic acid
VII	 HO SO$_3$H N C—N=N— S OCH$_3$ SO$_3$H	Methoxy-thiazolylazo-R	6-Methoxy-benzthiazole-2-azo-hydroxy-naphthalin-3,6-disulphonic acid

---

*) The reagents were conventionally named according to the substituent existing in position 6 of the benzothiazole cycle.

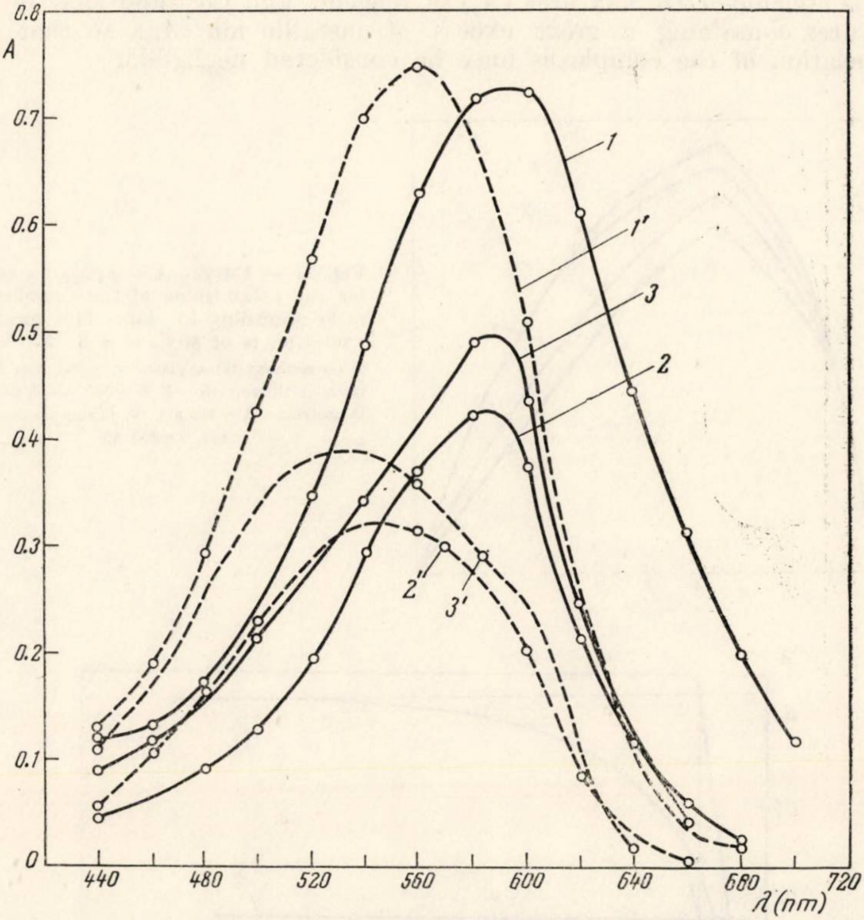


Fig. 1. — Absorption spectra of the Cd complexes and of the reagents in alcohol-water 80% solutions.

1, Cd-methoxy-thiazolylazo; *2*, Cd-bromo-thiazolylazo; *3*, Cd-iodo-thiazolylazo; *1'*, methoxy-thiazolylazo; *2'*, bromthiazolylazo; *3'*, iodo-thiazolylazo.

The reaction between the methoxy-thiazolylazo-R (No 7 in table 1), having a single —OH group in the molecule, and the ion Cd^{2+} leads to the formation of a complex within the same molar ratio (R : Cd = 2 : 1).

3. STABILITY OF THE COMPLEXES

The dissociation degree and constants of the complexes were determined by Harvey and Manning's method [20,21] measuring the absorbance

---

[20] A. E. Harvey and D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4448 (1950).

[21] A. E. Harvey and D. L. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4744 (1952).

of the stoichiometric mixtures (A_s) of reagents and Cd^{2+} and that of the mixtures containing a great excess of metallic ion (A_m), so that the dissociation of the complexes may be considered negligible.

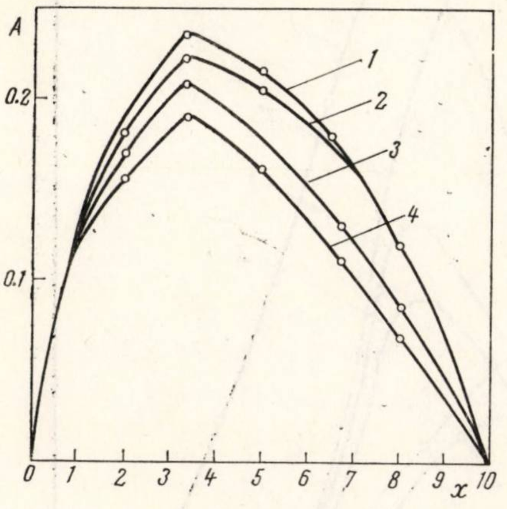


Fig. 2. — Curves $A = f(C_{Cd}/C_R + C_{Cd})$ for the establishing of the combination ratio according to Job. The alcoholic solution is of 80%, $C = 8 \times 10^{-5}$ M.

1, Cd-methoxy-thiazolylazo. λ = 620 nm. *2*, Cd-methoxy-thiazolylazo – R. λ = 580 nm. *3*, Cd-iodo-thiazolylazo. λ = 590 nm. *4*, Cd-bromo-thiazolylazo. λ = 600 nm.

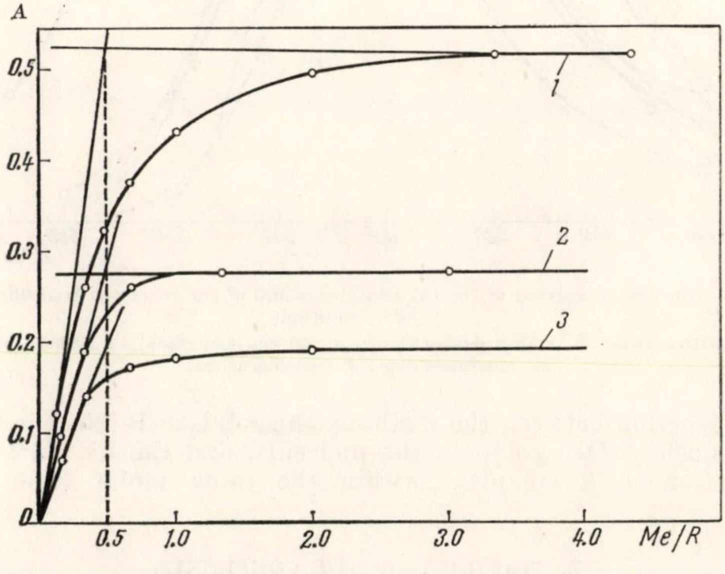


Fig. 3. — Establishing of the combining ratio by the method of the molar ratio. Concentration of reagents : $C = 6 \times 10^{-5}$M ; alcoholic solution 80%.

1, Cd-methoxy-thiazolylazo ; *2*, Cd-iodo-thiazolylazo ; *3*, Cd-bromo-thiazolylazo.

The dissociation degree and the constants of the complexes determined by this method, are given in table 2, together with the data underlying our calculations.

Table 2

Dissociation degree and constants of the complexes

No.	Complex	C mol/l	A_m	A_s	α	$K^{*)}$
I	Cd-methoxy-thiazolylazo	8×10^{-5}	0.760	0.350	0.530	4.8×10^{-5}
II	Cd-bromo-thiazolylazo	8×10^{-5}	0.435	0.300	0.310	1.11×10^{-5}
III	Cd-iodo-thiazolylazo	8×10^{-5}	0.490	0.300	0.387	1.95×10^{-5}
IV	Cd-methoxy-thiazolylazo-R	8×10^{-5}	0.435	0.255	0.410	2.27×10^{-5}

*) The values of A_m, A_s, α and K are average values obtained by three respective determinations, at same concentration, C.

4. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Cd^{2+}

The Lambert-Beer law is confirmed by all the reagents studied for amounts up to 200 µg Cd^{2+} for 25 cm³ solution.

This can be noticed in figure 4, where the gauging curves for the cheking up of the linear dependences of the absorption *versus* the Cd^{2+} content are given.

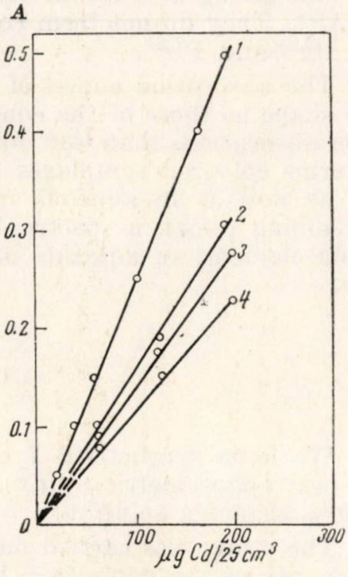


Fig. 4. — Cheking of the Bouguer-Lambert-Beer law in alcohol-water solution 80%.

1, Cd-methoxy-thiazolylazo; *2*, Cd-methoxy-thiazolylazo – R; *3*, Cd-bromo-thiazolylazo; *4*, Cd-iodo-thiazolylazo.

The sensitivity of the reagents is of about 1.6 µg/cm³.

Table 3 gives molar absorbance values of the respective complexes, calculated according to the diagrams of figure 4, as well as the wavelength, at which the measurements were carried through.

Table 3

Molar absorbance index of complexes with Cd^{2+} in alcohol-water (80%) solution

No.	Complex	(nm)	Molar absorbance index $a_M = A/Cd.$
I	Cd-methoxy-thiazolylazo	620	12,750
II	Cd-bromo-thiazolylazo	600	8,750
III	Cd-iodo-thiazolylazo	590	9,750
IV	Cd-methoxy-thiazolylazo-R	580	9,900

The values of the molar absorbance index of the 4 reagents are average values for 3 measurements each. The best suited reagent for the spectrophotometric determination of the Cd^{2+} among those studied is the methoxy-thiazolylazo, presenting the highest absorba ce molar index.

5. SELECTIVITY OF REAGENTS

These reagents do not present any outstanding selectivity for the Cd^{2+} ion, giving also colour reactions with the Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} and Al^{3+}. They do not form complexes with alkaline, earth-alkaline metals, Hg^{2+} and Pb^{2+}.

The absorption curves of Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} and Al^{3+} have the same shape as those of the complex with Cd^{2+}, presenting in some cases higher absorptions than Cd^{2+} for the same wavelength (Fig. 5). The Cu^{2+} ion forms coloured complexes with the entire series of reagents in alcoholic as well as in aqueous medium. We shall therefore present, in a forthcoming paper, a spectrophotometric method for the determination of this element, in aqueous medium by means of the reagents of this series.

CONCLUSIONS

We have synthetized 7 new thiazolylazo reagents and carried out the spectrophotometric study of their complexes with the Cd element in 80% alcoholic solution.

The study was carried out in neutral unbuffered solutions, the formation pH of the complexes being around 7.2. The quantitative study has established the combination ratio of the complexes (Me : R = 1 : 2) as well as the values of the dissociation constants; it results that these have an average stability. This may probably be due to the low basicity of the benzothiazole nucleus, which influences infavourably the stability of the respective complexes.

1365

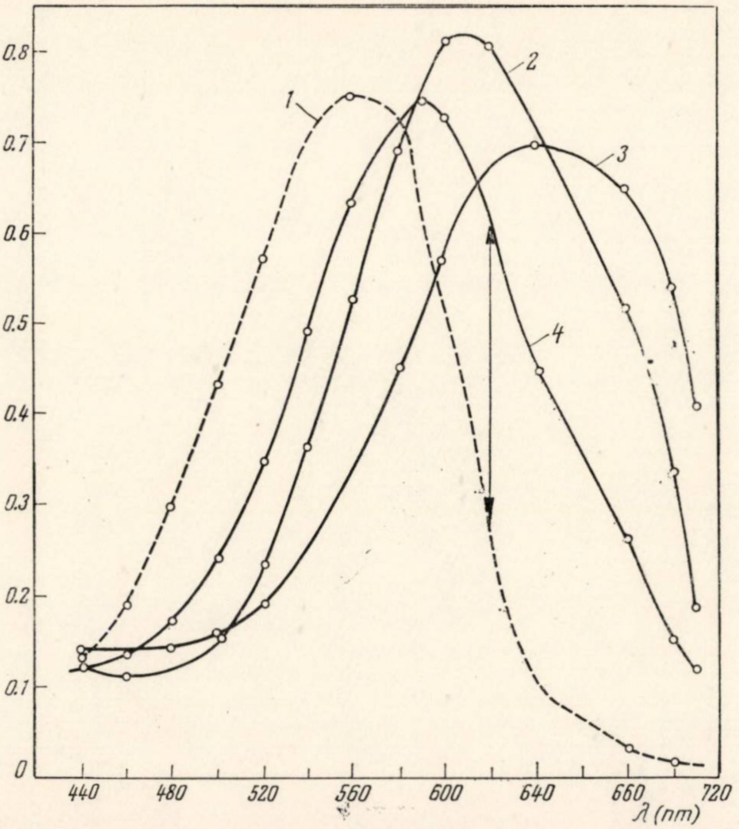


Fig. 5. — Absorption curves of the reagent methoxy-thiazolylazo and of Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} ions in alcohol-water 80 % solution.

1, methoxy-thiazolylazo ; *2*, Zn-methoxy-thiazolylazo ; *3*, Cu-methoxy-thiazolylazo ; *4*, Cd-methoxy-thiazolylazo.

The law of Bouguer-Lambert-Beer is verified by all reagents studied for amounts up to 200 μg Cd^{2+} for a 25 cm^3 solution.

The sensitivity of the reagents is of approximately 1.6 μg/cm^3 (1 : 25,000).

Revue Roumaine de Chimie. **16**, *9*, 1367–1376 (1971)

COMPLEX COMPOUNDS WITH BIPHENYL DERIVATIVES. XXV*)

COMPLEXES OF Mn(II) THIOCYANATE AND SELENOCYANATE WITH DIAMINOBIPHENYL DERIVATIVES

CONST. GH. MACAROVICI and RODICA MICU-SEMENIUC

Inorganic Chemistry Department "Babeş-Bolyai" University, Arany Janos 11, Cluj, Romania

Received January 25, 1971

Complexes of Mn (II) thiocyanate and selenocyanate with *o, o'-,m, m'*-and *p, p'*-diaminobiphenyl, and *p, p'*-diamino-diphenylmethane were prepared; their infrared and reflexion spectra were recorded and magnetic susceptibility measurements were made. On the basis of experimental data six-coordination is suggested for Mn (II); the compounds investigated are either monomeric or polymeric.

Continuing the study of complex compounds of transition metals with diaminobiphenyl derivatives as ligands, in this paper we investigated comparatively the possibility of complex formation between Mn (II) thiocyanate and selenocyanate with *o,o'*-DABP (*o,o'*-diaminobiphenyl), *m,m'*-DABP (*m,m'*-diaminobiphenyl), *p,p'*-DABP (*p,p'*-diaminobiphenyl) and *p,p'*-DABPM (*p,p'*-diaminodiphenylmethane). Such new compounds were synthesized and the combination ratios of the components were established; some physical and chemical properties were determined. Infrared absorption spectra and magnetic susceptibility measurements were used in the present paper.

EXPERIMENTAL

Some of the starting materials used in the synthesis of the novel complex compounds were prepared by us (KSeCN,[1] *o, o'*,DABP, *m, m'*-DABP, [2] *p, p'*-DABPM [3] and Mn $(NCS)_2$, Mn $(NCSe)_2$), according to literature; the others were commercially available products.

For the synthesis of Mn $(NCS)_2$ and Mn $(NCSe)_2$ stoichiometric amounts of $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ and separately KSCN (and KSeCN respectively) were dissolved in the minimal amount

---

*) XXIV. C. Gh. Macarovici et A. Doruţiu, *Studia Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, **1969**, 11.

[1] K. Huttner and S. Knappe, *Z. anorg. Chem.*, **190**, 33 (1930).

[2] St. Niementowschi, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **34**, 3327 (1901).

[3] H. Rivier and A. Farme, *Helv. Chim. Acta*, 12, 866, (1929).

of absolute ethanol. The warm solutions were mixed, cooled under stirring and the precipitate formed was filtered. Then, to the solutions of Mn $(NCS)_2$ and Mn $(NCSe)_2$ thus obtained, concentrated alcoholic solutions of diaminodiphenyl derivatives were added. Under vigourous stirring, on, or sometimes without cooling, the complex compounds were precipitated, filtered, washed with 3—5 ml ethanol and *vacuum* dried. The yields were low, (between 10 and 40%) and no further attempts to improve them were made.

The benzidine (*p*, *p'*-DABP) complexes described earlier, were prepared according to literature data. [4]

The composition of prepared complex compounds, as well as some properties, are listed in table 1.

Infrared spectra were recorded on a UR—10 Karl Zeiss-Jena apparatus, in the range of 3600—400 cm^{-1}, including the compounds in KBr discs. Magnetic susceptibility measurements were made on a Faraday balance, calibrated with Hg $(SCN)_4Co$. The magnetic moments were calculated with the relation $\mu_{eff} = 2.84 \sqrt{\chi_{M_{cor}} \cdot T}$, after the correction for diamagnetism of both the central ion and the ligand were made. For the complexes of *m*, *m'*—DABP the temperature dependence of the magnetic susceptibility, in the temperature range 156—296°K, was measured. The reflexion spectra were recorded with a VSU—1 Karl Zeiss-Jena apparatus, in MgO diluted tablets.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The complexes of Mn (II) thiocyanate and selenocyanate with diaminodiphenyl derivatives prepared by us, are microcrystalline, prismatic, air-stable (unlike other Mn (II) compounds with *o,o'*-DABP, wich decompose even at room temperature [5]), but not very stable thermally (up to 100—250°) (see Table 1). On heating some microcrystals melt (e.g. Mn $(o,o'\text{-DABP})_2(NCS)_2$ at 247—249°); others lose their transparency, decompose or melt only partially (suggesting the separation of a part of the coordinated amine, which melts irrespective of the crystalline skeleton left), followed by extensive carbonization of the amine on raising temperature, e.g. the compounds V and VI.

The *combination ratio* between the components, i.e. Mn $(NCS)_2$ or Mn $(NCSe)_2$ respectively and the ligands, varies with the nature of the ligands, as follows : 1 : 1 ratio for *m,m'*-DABP ; 1 : 2 for *o,o'*-DABP ; 1 : 3 for *p,p'*-DABP and *p,p'*-DABPM.

In the investigation of the *infrared spectra* attention was paid to the shifts of the bands corresponding to the vibrations of amino, SCN and SeCN groups, in complexes, compared to those of free ligands and uncomplexed anions. The assignment of the vibration bands is rather difficult due to many superpositions which increase the complexity of the spectra. The results are listed in table 2.

A general observation is that the valence vibration bands of the free amines, e.g. ν_{as} and ν_s of $-NH_2$ groups (in the 3400—3200 cm^{-1} range) and $\nu C-N$ (in the 1300—1200 cm^{-1} range) show variable shifts, to lower wavenumbers, as a result of the coordination to metals. On the other hand, the symmetrical deformation modes (in the 1400—1100 cm^{-1} range) and the rocking vibration (in the 900—600 cm^{-1} range) occur

---

[4] G. Spacu and C. Gh. Macarovici, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, **VI**, 95 (1931—32); idem, **VII**, 227 (1933—34).

[5] F. Hein and W. Jehn, *Z. anorg. Chem.*, **314**, 244 (1965).

Table 1

Elemental composition and properties

No.	Compound	%Mn		%N		% SCN		%SeCN		Colour	Thermal stability °C
		calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found		
I	Mn (o,o′-DABP)$_2$(NCS)$_2$	10.18	10.07	15.57	15.61	21.53	21.37	—	—	white	250
II	Mn (o,o′-DABP)$_2$(NCSe)$_2$	8.67	8.93	13.27	13.06	—	—	24.93	25.43	beige	<200
III	Mn (m,m′-DABP) (NCS)$_2$	15.47	15.55	15.77	15.87	32.69	32.76	—	—	white-beige	210
IV	Mn (m,m′-DABP) (NCSe)$_2$	12.23	12.50	12.47	12.65	—	—	35.16	34.80	beige	198
V	Mn (p,p′-DABP)$_3$ (NCS)$_2$	7.59	7.54	15.84	15.60	—	—	—	—	yellow-green	<100
VI	Mn (p,p′-DABP)$_3$(NCSe)$_2$	6.72	6.75	13.70	13.60	—	—	—	—	yellow-pink	<110
VII	Mn (p,p′-DABPM)$_3$(NCS)$_2$	7.18	7.19	14.63	14.60	15.17	15.27	—	—	beige	<100
VIII	Mn (p,p′-DABPM)$_3$(NCSe)$_2$	6.54	6.62	13.34	13.08	—	—	18.80	19.20	yellow	<100

Table 2

Infrared data (cm^{-1}) for investigated complexes

No I	Compound II	ν_{as} NH_2 3430–3320 III	ν_s NH_2 3320–3250 IV	δ NH_2 1640–1555 V	ν CN 1290–1250 VI	$\delta_{tw}NH_2$ 1080 VII	ν CN (S,Se) 2200–2000 VIII	ν CS (Se) 850–620 IX	δ NCS (Se) 480–400 X
1	o,o'-DABP	3395 s 3378 s	3280 s	1625 vs	1300 m, s 1290 s	—	—	—	—
I	Mn (o,o'-DABP)$_2$(NCS)$_2$	3330 s 3301 s	3258 s 3215 s	1632 sh,w 1605 m 1582 m	1293 w 1278 vw 1222 w	1078 w 1020 m	2080 vs 2035 m	858 vw 825 s 810 m 771 m 759 s	465–70 vw
II	Mn (o,o'-DABP)$_2$(NCSe)$_2$	3323 s 3300 s	3248 s 3212 s	1622 sh, w 1608 m 1580 m	1293 w 1278 vw 1222 w	1080 w 1020 m	2085 vs 2035 w	850 vw 825 s 808 w 771 m 757 s 632 m	420 w 407 w
2	m,m'-DABP	3432 s 3400 s	3325 vs	1620 vs 1600 vs	1262 m	—	—	—	—
III	Mn (m,m'-DABP) (NCS)$_2$	3318 vs	3248 vs	1645–50w 1600 s 1585 s	1233 m	1080 w 1011 vs	2111 vs 2065 s	882 m 828 s 802 s 712 s	470 m 451 w
IV	Mn (m,m'-DABP) (NCSe)$_2$	3318 s	3243 vs	1608 sh, m 1600 m 1585 s	1232 w	1080 w 1009 s	2115 vs 2071 m	887 w, m 826 s 801 m 710 w 613 w 592 vw 557 w	410 vw

3	p,p′-DABP	3390 s	3320 vs 3305 sh	1615 vs	1268 vs	—	—	—	—
V	Mn (p,p′-DABP)$_3$ (NCS)$_2$	3375 s 3325 s	3310 s 3265 s	1615 s 1608 m	1270 m 1248 m	1105 w	2100 m 2072 vs 2045 m	850 w, m 820 s 735 m 712 m	470 w
VI	Mn (p,p′-DABP)$_3$(NCSe)$_2$	3378 s 3362 s	3342 s 3260 vs	1615 s 1578 s	1264 s 1245 s	1090 w	2093 vs 2045 s	842 m 828 s 818 w 800 w 597 vw	415 vw
4	p,p′DABPM	3446 s 3415 s	3338 s	1630 s	1290 m-s 1279 m-s	—	—	—	—
VII	Mn (p,p′DABPM)$_3$(NCS)$_2$	3365 vs	3300 s	1630—20 m	1287 w	1102 w	2070 vs	872 m 855 m 842 m 832 m 820 s 790 m 772 w-m	465 w
VIII	Mn (p,p′-DABPM)$_3$(NCSe)$_2$	3375 s 3322 s	3312 s 3253 s	1640 sh w 1610 s 1585 m	1260 m 1246 m	1100 m 1040 s	2102 vs 2082 s	860 m 831 s 820 s 802 m 770 m 750 m 640 w 610 w	426 w

at higher wavesnumbers after complexation of the amine[6-9] and these are more sensitive to the strength of the M—N bands. Teh asymmetrical deformation mode (in the 1640—1555 cm $^{-1}$ range) does not show significant changes.

The intensity of the ν_{as} and ν_s bands of the $-NH_2$ groups in complexes is comparable or slightly lower than that in free amines, while the bands in the 1600 cm^{-1} range and 890—860 cm^{-1} range (corresponding to $-NH_2$ deformation modes, superposed with other vibrations) decrease in intensity . In the 1100—1070 cm^{-1} range a sharp band of low intensity is observed in the spectra of the complexes; in the similar spectra of copper complexes with the same ligands this band is intense.[10] It was assummed that this band is due to either an stretching vibration of molecular skeleton,[11] or to a new deformation (twisting) of the $-NH_2$ group,[12] which appears when the amine is coordinated to a metal.

In the stretching vibrations range ν_{NH_2} two bands are observed in the spectra of compounds III and IV, and four bands in the spectra of compounds I, II, V—VIII, shifted to lower wave numbers when compared to the bands of the free (non-coordinated) amines (fig. 1). A similar observation was made in the analogous complexes of Co (II), Ni (II), and Cu (II).[13] These bands might suggest either the possibility that the amino functions are not equivalent in respect to the central atom, due to some distorsions (like in compounds I and II) or the fact that not all $-NH_2$ groups participate in coordination (e. g. in compounds V and VI).

The characteristic frequencies of SCN and SeCN groups occur in the following ranges : 2200—2000 cm^{-1} (corresponding to $\nu C{\equiv}N$ valence vibrations), 850—694 cm^{-1} (νCS valence vibration), or 700—500 cm^{-1} (ν_{CSe} valence vibration), and 480—400 cm^{-1} (deformation mode $\delta_{NCS}(Se)$). In certain case, around 900 cm^{-1} the first overtone of this deformation mode can be observed.[14-18]

The ability of SCN (and SeCN) ions to coordinate in three different ways is well known : through nitrogen, through sulphur (selenium) or through both ends N and S (Se) to form bridges.[15,19-21]

---

[6] K. Nakamoto, "Infrakrasnye spectry neorganicheskikh i Koordinatsionnykh soedinenii", Russian translation, Publ. House Mir, Moscow, 1966, p. 201.

[7] M. Avram and G. D. Mateescu, "Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în Chimia Organică" Ed. Teh. Bucharest, 1966, p. 383.

[8] L. Sacconi, A. Sabatini and P. Gaus, *Inorg. Chem.*, **3**, 1772 (1964).

[9] D. A. Buckingham and D. Jones, *Inorg. Chem.*, **4**, 1387 (1965).

[10] C. Gh. Macarovici, G. Schmidt and E. Hamburg, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 51 (1964).

[11] M. E. Baldwin, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1455 (1962).

[12] G. Newman and B. D. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3447.

[13] C. Gh. Macarovici and Rodica Micu-Semeniuc, unpublished results.

[14] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1069 (1956).

[15] A. Tramer, *J. Chem. Phys.*, **59**, 232 (1962).

[16] H. W. Morgan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 367 (1961).

[17] Yu. Ya. Kharitonov and G. V. Tsintsadze, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 1191 (1965).

[18] Yu. Ya. Kharitonov and V. V. Skopenko, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 1803 (1965).

[19] Yu. Ya. Kharitonov and M. A. Porai — Koshits, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **160**, 1351 (1965).

[20] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, **1**, 565 (1962).

[21] A. Turco, C. Pecile and M. Nicolini, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 213; *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3008.

In Mn(II) thiocyanate and selenocyanate complexes with diaminobiphenyl ligands, vibrations in all three characteristic ranges mentioned above are readily observed. Thus, all the compounds investigated by us (Table 2) exhibit a very intense $\nu_{C\equiv N}$ band in the range 2115 – 2080 cm^{-1}, which is accompanied by a band or satellite shoulder between 2072 – 2034 cm^{-1}, of low intensity. In the range of $\nu_{CS(Se)}$ vibrations (850 – 650 cm^{-1}) four to six intense or moderately intense bands are observed, for both thiocyanates and selenocyanates. Of course, some of these are due to other vibrations of the amines used here as ligands. The assignment of bands in this range, as well as in the deformation mode range δ_{NCS} and δ_{NCSe}, is unequivocal, because of the superposition of several modes.

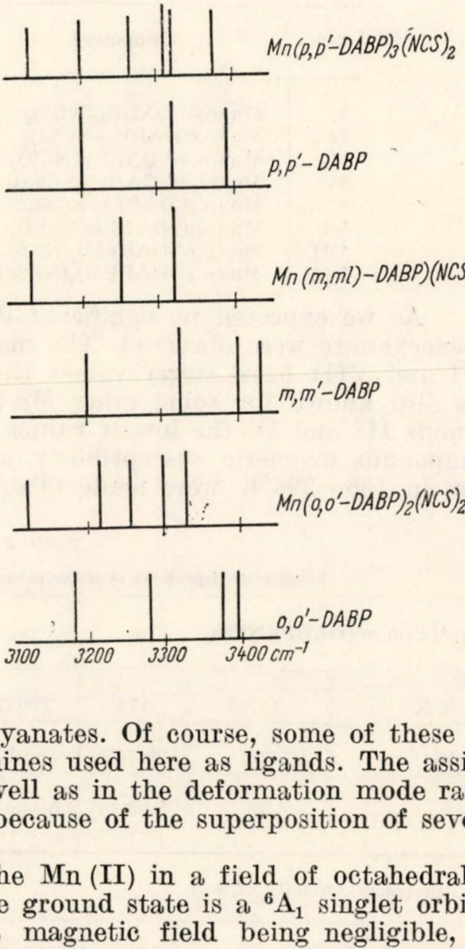


Fig. 1. — Position of absorption bands of ν_{as} and ν_s $-NH_2$ for investigated amines and Mn (II) thiocyanates complexes.

The *magnetic properties* of the Mn(II) in a field of octahedral or other symmetry, are isotropic. The ground state is a $^6A_1$ singlet orbital. Its splitting in the absence of a magnetic field being negligible, the magnetic susceptibility is determined only by the spin. The value of the magnetic moment is 5.92 BM and should be temperature independent.[22] An antiferromagnetic exchange interaction between Mn (II) ions may result in a significant decrease of the magnetic moment at room temperature and a temperature dependence of this. It was suggested that this exchange interaction can be transmited through σ and π bonds formed by the Mn (II) ion in the complex compound, or through the d orbitals of the metal (when the value of the magnetic moment is appreciably lower), or possibly through a combination of these possibilities.[23]

---

[22] M. Gerloh, J. Lewis and R. C. Slade, *J. Chem. Soc.*, A, **1969**, 1422.

The magnetic moments calculated by us (Table 3) correspond to high spin Mn (II) compounds.

Table 3

Magnetic properties of the investigated compounds

No.	Compound	$\chi_m \cdot 10^6$ corr.	μ_{BM} 296 °K
I	Mn (o,o'-DABP)$_2$(NCS)$_2$	14.836	5.92
II	Mn (o,o'DABP)$_2$(NCSe)$_2$	14.634	5.91
III	Mn (m,m'-DABP) (NCS)$_2$	13.205	5.62
IV	Mn (m,m'-DABP)(NCSe)$_2$	13.125	5.59
V	Mn (p,p'DABP)$_3$(NCS)$_2$	14.577	5.87
VI	Mn (p,p'-DABP)$_3$(NCSe)$_2$	14.675	5.89
VII	Mn (p,p'-DABPM)$_3$(NCS)$_2$	16.124	6.20
VIII	Mn (p,p'-DABPM)$_3$(NCSe)$_2$	15.538	6.06

As we expected, no significant differences between thiocyanate and selenocyanate were observed. The magnetic moments of the compounds VII and VIII have larger values than expected, but such high values are also known for some other Mn (II) compounds.[23-25] For the compounds III and IV the lowest values were recorded. Therefore for these compounds magnetic susceptibility measurements at variable temperature in 156–296°K were made (Table 4).

Table 4

Temperature dependence of magnetic susceptibilities of compounds III and IV

III. Mn (m,m'-DABP)(NCS)$_2$

T°K	157.5	174	200.5	217	238.5	268	296
$\chi_M \cdot 10^{-6}$	22.335	20.765	18.917	17.625	16.415	14.565	13.200
μ_{BM}	5.32	5.39	5.53	5.55	5.61	5.60	5.62

IV. Mn (m,m'-DABP)(NCSe)$_2$

T°K	156.5	178.5	199	213.5	233.5	249.5	264	295.5
$\chi_{\cdot M}$ 10^{-6}	23.233	20.733	19.403	17.963	16.733	15.723	14.853	15.143
μ_{BM}	5.41	5.46	5.57	5.56	5.61	5.62	5.62	5.60

---

[23] J. Lewis, F. E. Mabbs and H. Weigold, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1699.

[24] I. Collamati and C. Ercolani, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1541.

[25] G. V. Tsitsadze, M. A. Porai-Koshits and A. S. Antsyshkina, *Zhur. strukt. Khim.*, **8**, 296 (1967).

The curve exhibits a slight decrease of the magnetic moment with the temperature (Fig. 2). The shape of $1/\chi_M$ curves suggests that the Curie-Weiss law is observed in this range with $\theta = -36°$ for compound III, and $\theta = -20°$ for compound IV. The negative values of θ show the occurrence of an antiferromagnetic exchange interaction, through the bridge made up of SCN or SeCN groups. Due to the complexity of the magnetic interactions in these compounds, it is not possible to evaluate them quantitatively.

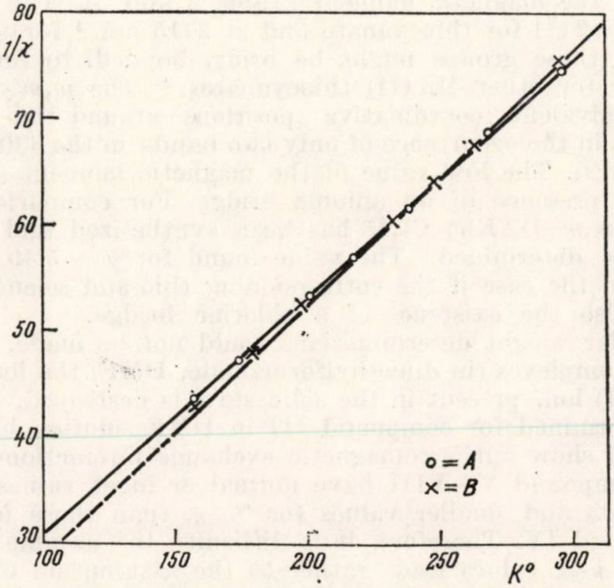


Fig. 2. — Temperature dependence of $1/\chi_m$
A, Mn(*m,m'*-DABP) (NCS_2) ; *B*, Mn (*m,m'*-DABP) $(NCSe)_2$.

In the *reflexion spectra* of the Mn (II) compounds, *d-d* transition bands are spin forbidden and are poorly resolved in our compounds and cannot be interpreted quantitatively. They occur for the complexes with *o,o'*-DABP at 16,500 and 24,000 cm^{-1} , for the complexes with *m,m'*-DABP at 16,600 and 26,300 cm^{-1} and for the compounds with *p,p'*-DABP at 16,500 ; 19,500 and 26,000 cm^{-1} . In all the recorded spectra a band around 31,000 cm^{-1} is observed, which can be due to an L → M charge transfer. It could also be due to a forbidden transition of the anion, enabled by coordination ; for thiocyanate this band occurs in the 38,000—30,000 cm^{-1} range.[26] Due to this band, the *d-d* transitions of Mn (II) are partly covered and the spectra become inconclusive.

---

[26] L. di Sipio, L. Oleari, and G. De Michelis, *Coord. Chem. Reviews*, **1**, 7 (1966)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1367 – 1376 (1971).

However, the position of the bands in our spectra, compared with literature data,[27-31] suggest that the Mn (II) ion can be six-coordinated.

In the investigated compounds, having as ligand *o,o'*-DABP, the Mn (II) ion is six-coordinated, with the amine functions so arranged that they do not occupy equivalent positions in respect to metal (see Table 2 and Fig. 1). The thiocyanate and selenocyanate groups are coordinated through nitrogen. These compounds could be monomeric.

However, the compounds III and IV, with combination ratios 1 Mn (II) : 2 NCS (NCSe) : 1 *m,m'*-DABP, at least in solid state, seem to be polymeric. This is suggested by the infrared spectra and by the low value of the magnetic moment (Table 2 and 3). The ν_{CN} vibration frequencies at 2111 for thiocyanate and at 2115 cm^{-1} for selenocyanate, suggest that these groups might be bridge-bonded, to form chains, as found earlier for other Mn (II) thiocyanates.[31] The *m,m'*-DABP ligand occupies equivalent coordinative positions around the central ions, which results in the occurrence of only two bands in the 3300—3200 cm^{-1} range (Table 2). The low value of the magnetic moment (Table 3) also suggests the presence of an anionic bridge. For comparison, the compound Mn (*m,m'*-DABP) Cl_2[32] has been synthesized and its magnetic moment was determined. The value found for $\mu = 5.49$ BM is still lower than in the case if the corresponding thio-and selenocyanate thus suggesting also the existence of a chlorine bridge.

Molecular weight determinations could not be made, since by dissolving the complexes (in dimethylformamide, DMF) the local symmetry of the Mn (II) ion, present in the solid state is destroyed. The magnetic moment determined for compound III in DMF solution has a value of 5.91 BM and show antiferromagnetic exchange interactions.

The compound V—VIII have normal or higer values of the magnetic moments and smaller values for $\nu_{C\equiv N}$, than those found in compounds III and IV. Therefore, it is difficult to assume an anionic bridge. The $\nu_{C\equiv N}$ values lead rather to the assumption of a monodentate coordination of these groups (Table 2). The other four coordination positions around the central Mn (II) ion can be occupied by the nitrogen atoms of the amino groups of diaminobiphenyl derivatives. It seems that at least one of the coordinated amine molecule, behaves in a different manner, if we take into account the bands in the ν_{as} and ν_s range of $-NH_2$ groups and the thermal behaviour of compounds V and VI. These compounds will be investigated further.[13]

The authors express their thanks to Mr. Dan Lupu and Miss Magdalena Bossany from the Chemistry Research Institute of the Ministry of Education, Cluj, for the magnetic measurements and recording of the reflexion spectra.

[27] D. Forster and D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.*, **1965** 268.

[28] D. M. Bowers and A. I. Popov, *Inorg. Chem.*, **7**, 1594 (1968).

[29] I. S. Ahuja, D. H. Brown, R. H. Nuttall and D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., A*, **1966**, 938.

[30] L. D. Dremiatskaia, N. B. Liubimova and V. V. Zelentsow, *Zhur. neorg. Khim.*, **15**, 2115 (1970).

[31] C. D. Flint and M. Goodgame, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 442, *Inorg. Chem.*, **8**, 1883 (1969).

[32] C. Gh. Macarovici and G. Schmidt, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, **397** (**1964**).

Revue Roumaine de Chimie, 16, 9, 1377–1385 (1971)

SURFACE ACTIVE CATIONIC SUBSTANCES OF THE TYPE ALKYL-ETHER-TRIMETHYLAMMONIUM AND ALKYL-ETHER-PYRIDINIUM HALIDES. III*

DETERMINATION OF THE DISSOCIATION DEGREE OF MICELLES BY ELECTROMOTIVE FORCE MEASUREMENTS

I. MÂNDRU

Department of Chemistry, University of Bucharest, Bd. Republicii 13, Bucharest, Romania

Received July 8, 1970

The α dissociation degree of micelles formed by cationic surfactants of the type alkyl-polyoxyethylenepyridinium and alkyl-polyoxyethylenetrimethylammonium chlorides have been determined from e.m.f. measurements of the concentration cells with transport. The degree of dissociation of simple pyridinium and ammonium chlorides decreases with the increasing of the length of the alkyl chain. The insertion of one oxyethylene group between the hydrophobic part of the molecule and the ionic end determines a change in the degree of dissociation and meanwhile an equalization of the latter irrespective of the length of the alkyl chain. The second oxyethylene group does not bring about important changes in the degree of dissociation. The parallelism between the degree of dissociation and the critical micelle concentration has been analysed.

Two general theories tackle nowadays the formation of association micelles from amphiphilic molecules.

The former considers the thermodynamic equilibrium established between molecules and micelles and described by the law of mass action. For a cationic surfactant this equilibrium may be thus presented:

$$nL^+ + m\,X^- \rightleftarrows M^{(n-m)+}$$

the micelle being made of n surface active ions and m counterions, with an electric charge $(n - m)$, the rest of the counterions forming the double diffuse layer.

The equilibrium constant of the formation of these micelles may be written as:

---

*) Part II. I. Mândru, *Rev. Roumaine Chim.* 15, 775 (1970).

$$K_M = \frac{[\mathrm{M}]}{[L^+]^n\,[X^-]^m} \qquad (1)$$

This view on the formation of micelles has been first put forward by Bury[1] and later enlarged upon by other research workers[2,3] who have also applied it to the micellization of surfactants in the presence of a counterion excess. More recently this model[2,4] has been used for the calculation of the thermodynamic functions of micellization.

The change in free energy for a monomer, supposing the activity coefficients equal for all species, on the passage of the monomer from the aqueous solution into the micelle, is given by:

$$\Delta G = -\frac{kT\ln K_M^-}{n} \qquad (2)$$

Making use of equation (1), the expression of the free micellization energy for the molecule of surfactant (monomer) becomes:

$$\frac{\Delta G}{kT} = -\frac{\ln[M]}{n} + \ln[\mathrm{L}^+] + \frac{m}{n}\ln[X^-] \qquad (3)$$

where $\frac{m}{n}$ represents the number of bound counterions of one of the monomers of the micelle.

Since for concentrations slightly exceeding the critical micellar concentration (CMC), the concentration of the micellar phase $[M]$ is small and the aggregation number is sufficiently high (generally between 50 and 150), one can neglect this term and $[L^+]$ may be replaced by CMC, that is, by the concentration of the concentration of the monomer at the CMC.

As the CMC is determined by known methods, in order to calculate the variation of the free micellization energy, one should determine the binding degree of the counterions m/n, or the degree of dissociation α, defined as the number of counterions (unbound) of a monomer molecule in the micelles.

Other research workers[5-7] have considered the micellization process as a phase transformation taking place at the CMC, the activity of the molecular phase above this concentration being constant. The thermodynamic amounts calculated according to this model are not in good agreement with those determined experimentally,[8] and dialysis measurements with membranes impermeable to micelles have shown that the activity of the molecular phase does not remain constant above the CMC. The same was proved also by very precise measurements of the surface tension.[9]

---

[1] E. R. Jones and C. R. Bury, *Phil. Mag.* **4**, 841 (1927); D. G. Davies and C. R. Bury, *J. Chem. Soc.* 1930, 2263 : quoted from P. Mukerjee, *Advances in Colloid and Interface Sci.*, **1**, 241 (1967).

[2] J. N. Philips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955).

[3] K. J. Mysels, *J. Colloid Sci.*, **10**, 507 (1955).

[4] P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1357(1962).

[5] G. Stainsby and A. E. Alexander, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 587 (1950).

[6] E. Hutchinson, A. Inaba and L. G. Bailey, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **5**,344(1955).

[7] E. Matijević and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 587 (1958).

Some attempts were made[10] to adapt the model of phase transformation to electrically charged micelle and one has succeeded in showing the equivalence of the two models for high aggregation numbers.

To calculate the free micellization energy according to equation (3), it is necessary to know the micellar charge or the degree of dissociation of the micelles. To estimate this amount several experimental methods have been suggested, especially for the anionic surfactants. Phillips[2] has used the method of light scattering. Corrin[11] has shown that the degree of dissociation may be estimated through the variation of the CMC with the concentration of the counterions of the double logarithmic representation slope. The electrophoretic, the conductometric and the osmotic methods have also been used.

Literature shows numerous discrepancies among the results obtained by different methods.

Botré and co-workers[12] have also used measurements of electromotive forces (emf) using ionic membrane to determine the degree of dissociation of the micelles.

Other works[13–15] have employed reversible cationic glass electrodes sensitive to the Na^+ ions to determine the degree of dissociation of the anionic surfactant micelles.

In a previous paper (Part II) we have studied the behaviour, on micellizing, of a new class of cationic surfactans of the type alkyl-polyoxyethylenetrimethylammonium and alkyl-polyoxyethylenepyridinium chlorides with a general formula :

$$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nN^+(CH_3)_3Cl^- \text{ and } C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nN^+C_5H_5Cl^-$$

where $n = 0$, 1 and 2.

We have emphasized the specific behaviour of these surfactants : they no longer follow Klevens[16] relationship of CMC variation with the number of carbon atoms.

The completion of Klevens' relationship has been suggested by assigning the so-called hydrophobic values to the oxyethylene groups .These values have been defined by the number of carbon atoms producing the same decrease in the CMC as the corresponding oxyethylene groups.

---

[8] E. D. Goddard and G. G. Benson, *Canad. J. Chem.*, **35**, 986 (1957).
[9] P. H. Elworthy and K. J. Mysels, *J. Colloid Sci.*, **21** 331 (1966).
[10] K. Shinoda and E. Hutchinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 577 (1962).
[11] M. L. Corrin, *J. Colloid Sci.*, **3**, 333 (1948).
[12] C. Botré, V. L. Crescenzi and A. Mele, *J. Phys. Chem.*, **63**, 650 (1959).
[13] L. Shedlovsky, C. W. Jacob and M. B. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2075 (1963).
[14] M. E. Feinstein and H. L. Rosano, *J. Colloid and Interface Sci.*, **24**, 73 (1967).
[15] F. Tokiwa and N. Moriyama, *J. Colloid and Interface Sci.*, **30**, 338 (1969).
[16] H. B. Klevens, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 74 (1953).

In the present paper we have determined the degree of dissociation of the micelle formed by the cationic surfactants of the above mentioned type, in order to establish whether or not the oxyethylene groups, present between the hydrophobic part and the ionic group, influence the magnitude of the dissociation degree and the way this changes with the nature of the hydrophobic part and the number of oxyethylene groups.

We have therefore determined the activity of the Cl^- counterions in these colloidal solutions, which can be considered as polyelectrolytes, making use of the following concentration cell with transport:

$$\mathrm{Ag}\,\Big|\,\mathrm{AgCl}\,\Big|\,\underset{C_1}{\mathrm{KCl}}\,\vdots\,\mathrm{KNO_3}\,\vdots\,\underset{C_2}{\begin{matrix}\text{cationic}\\ \text{surfactant}\end{matrix}}\,\Big|\,\mathrm{AgCl}\,\Big|\,\mathrm{Ag}$$

The activity of the Cl^- ions was calculated from the e.m.f. amount by using a gauging curve worked out with KCl solutions of known activity.

EXPERIMENTAL

Substances. The synthesis of dodecyl-polyoxyethylene-pyridinium chlorides has been described formerly, [17] and that of decyl and hexadecyl-polyoxyethylenepyridinium chlorides is similar to that of the former salts. These salts were refined through crystallization and extraction with petroleum ether until the minimum on the curve of surface tension *versus* concentration disappears.

The electrodes of Ag | AgCl were obtained through electrolytic falling out of the silver on platinum and afterwards, the transformation of part of the Ag into AgCl through electrolysis in HCl. [18]

Both electrodes used had identical potentials.

E.m.f. measurement. For the measurement of the electromotive force (e.m.f.) the formerly described cell has been built. A KCl solution of known activity was introduced into one of the compartments and a solution of the surfactant to be studied with a concentration higher than CMC into the other one.

After introducing the electrolytic bridge, the e.m.f. measurement was carried out very quickly, within a few seconds interval. A longer time-interval leads to a decrease in the e.m.f., especially for high concentrations of the surfactants.

After measuring the e.m.f. the salt bridge has been removed, the surfactant solution has been diluted in the measurement cell and the measurements were repeated identically up to concentrations of the surfactant nearing those of the KCl in the first compartment.

To diminish as much as possible the diffusion potential which appears at the liquid junctions we have made use of a bridge with a 5% KNO_3 solution and agar-agar.

A galvanometer, of 10^{-9} class, a Weston cell and a 2 V accumulator have been used. The precision of the e.m.f. measurement was of ± 0.2 mV. Measurements were carried out at 25°.

On transforming the e.m.f. into activities the diffusion potential has been assumed as being the same, both in the presence of the surfactant and in the case of the KCl used for gauging.

---

[17] I. Mândru, *Rev. Chim. (București)*, **25**, 265 (1970).

[18] G. Milazzo and G. Bombara, *J. Electroanalyt. Chem.*, **1**, 265 (1960).

EXPERIMENTAL RESULTS

The activity coefficient γ of the Cl^- ions in the presence of the quaternary ammonium or pyridinium ions and of the micelle formed by the same ions were calculated by relationship:

$$a_{exp} = \gamma \cdot C \tag{4}$$

where a_{exp} represents the experimentally measured activity, and C is the stoichiometric concentration of the surfactant solution.

The activity coefficients are represented as a function of the ratio CMC/C in figure 1 for the dodecyl-polyoxyethylenetrimethylammonium chlorides and in figure 2 for dodecyl-polyoxyethylenepyridinium chlorides.

To calculate the degree of dissociation α we made use of the model proposed by Botré and co-workers [12] according to which the activity of the counterions above the CMC is given by relationship:

$$a = \gamma_{exp}\, C = \gamma_- \,[C_0 + \alpha\,(C - C_0)] \tag{5}$$

where:

γ_- — is the activity coefficient of counterions, at the CMC;
α — the degree of dissociation of ionic micelles;
C_0 — the critical micelle concentration (CMC);
C — stoichiometric concentration of the surfactant.

In relation (5) we supposed that above the CMC the addition of surfactant leads only to the increase in the micelle number, the activity of the molecular species remaining constant according to the phase-change model, and that the micelles formed are monodisperse.

If equation (5) is written as:

$$\gamma_{exp} = \alpha\gamma_- + \gamma_-\left[\frac{C_0}{C}(1 - \alpha)\right] \tag{6}$$

by using the graphic representations in figures 1 and 2 and extrapolating at $\frac{\mathrm{CMC}}{\mathrm{C}} = 0$ one obtains the products $\gamma_-\alpha$. The coefficient γ_- is an amount experimentally determined so that the dissociation degree could be obtained.

The extrapolations are easy as we are dealing with straight lines.

When representing γ_{exp} as a function of the ratio CMC/C the CMC should also be known. These values have been determined previously (Part II) through measurements of surface tension and electrical conductivity.

The degrees of dissociation determined through the previously described method, as well as the CMC, and activity coefficients of the counterions at CMC are given in table 1.

This method supposes the use of two experimental parameters, CMC and the activity coefficient at CMC, which may be a source of incertitudes.

Recently, Tokiwa and Moriyama [15] also starting from the model suggested by Botré have shown that the degree of dissociation of the micelles can also be determined from the slope of variation of the activity of the counterion with the stoichiometric concentration of the surfactant for concentrations above the CMC.

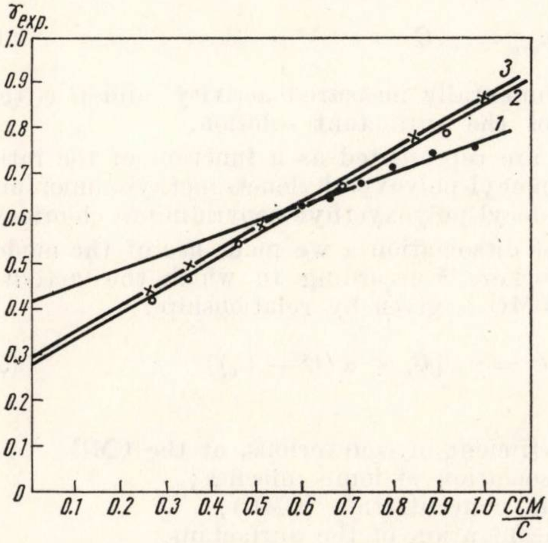


Fig. 1.—Activity coefficient of dodecyl-polyoxyethylenetrimethylammonium chlorides *versus* CMC/C:
1 – ● – $n = 0$; 2 – ○ – $n = 1$; 3 – × – $n = 2$.

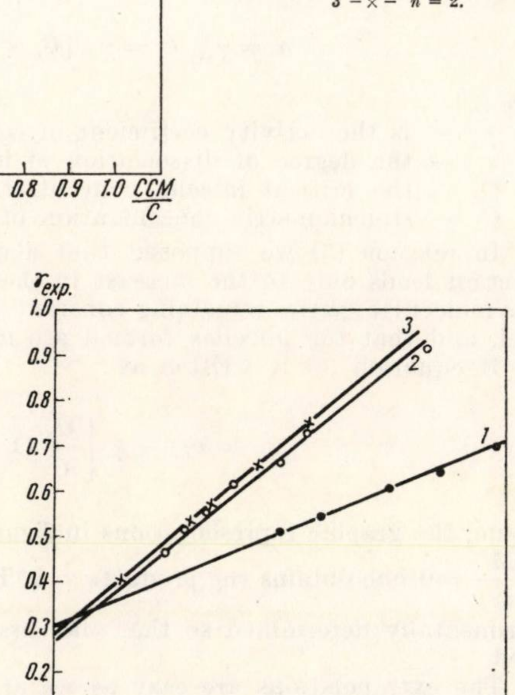


Fig. 2. — Activity coefficient of dodecyl-polyoxyethylenepyridinium chlorides *versus* CMC/C:
1 – ● – $n = 0$; 2 – ○ – $n = 1$; 3 – × – $n = 2$.

Table 1

Dissociation degrees of micelles formed from ammonium and pyridinium chlorides

Compound	CMC mol/l	γ_- at CMC	α	α_T
$C_{10}H_{21}NC_5H_5Cl$	7.3×10^{-2}	0.547	0.58	0.58
$C_{10}H_{21}OCH_2CH_2NC_5H_5Cl$	2.8×10^{-2}	0.570	0.37	0.38
$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2NC_5H_5Cl$	2.25×10^{-2}	0.595	0.35	0.36
$C_{12}H_{25}NC_5H_5Cl$	1.47×10^{-2}	0.72	0.43	0.44
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2NC_5H_5Cl$	0.58×10^{-2}	0.76	0.34	0.34
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2NC_5H_5Cl$	0.40×10^{-2}	0.86	0.30	0.31
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$	2.0×10^{-2}	0.80	0.51	0.49
$C_{12}H_{25}OCH_2CH_2N(CH_3)_3Cl$	0.68×10^{-2}	0.81	0.35	0.34
$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_2N(CH_3)_3Cl$	0.53×10^{-2}	0.86	0.34	0.35
$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$	9×10^{-4}	0.915	0.38	0.39
$C_{16}H_{33}OCH_2CH_2NC_5H_5Cl$	2.8×10^{-4}	0.96	0.36	0.36
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2NC_5H_5Cl$	1.7×10^{-6}	0.98	0.31	0.31

By differentiating the equation (5) according to the concentration and supposing γ_- to be constant, one obtains:

$$\left(\frac{da}{dC}\right)_{\gamma_-} = \gamma_-\left[\alpha + (C - C_0)\frac{d\alpha}{dC}\right] \tag{7}$$

Figures 3 and 4 represent the activities determined as a function of the stoichiometric concentration C of the surfactant for the same salts as those listed in figures 1 and 2.

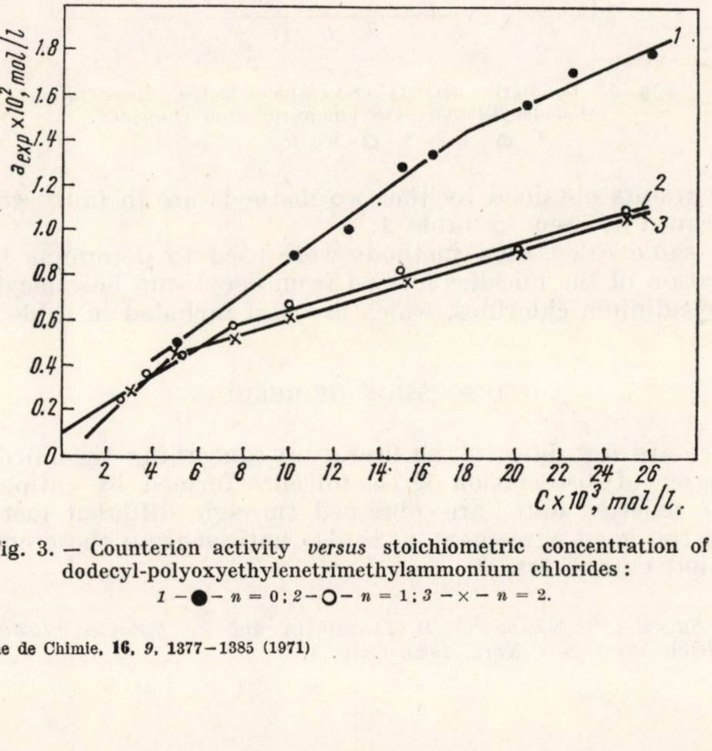


Fig. 3. — Counterion activity *versus* stoichiometric concentration of dodecyl-polyoxyethylenetrimethylammonium chlorides:
1 –●– $n = 0$; 2 –○– $n = 1$; 3 –×– $n = 2$.

For concentrations above the CMC the slope of the curves is practically constant, which means that $d\alpha/dC = 0$, and the slope of these lines will be equal to :

$$\frac{da}{dC} = \alpha\gamma_{-} \tag{8}$$

The degree of dissociation calculated by relation (8) is also given in table 1 and denoted by α_T. The same values γ_{-} as in the previous method were used.

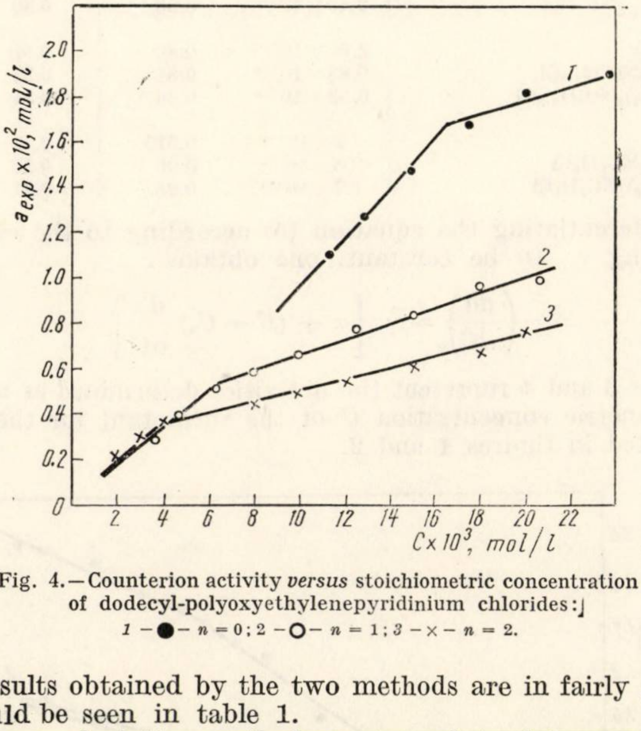


Fig. 4.—Counterion activity *versus* stoichiometric concentration of dodecyl-polyoxyethylenepyridinium chlorides:
1 —●— $n = 0$; 2 —○— $n = 1$; 3 —×— $n = 2$.

The results obtained by the two methods are in fairly good agreement as could be seen in table 1.

The same calculation methods were used to determine the degree of dissociation of the micelles formed from decyl and hexadecyl-polyoxyethylenepyridinium chlorides, which are also included in table 1.

DISCUSSION OF RESULTS

There are few data in the literature concerning the micelle charge or the degree of dissociation of the micelles formed by cationic surfactants. The existing data are obtained through different methods and are not in too good agreement as is also noticed from those compiled by Shinoda and co-workers. [19]

---

[19] K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi and T. Isemura, "*Colloidal Surfactants*", Academic Press, New York, 1963, Chap. 1.

The results in table 1 first show that for the salts without any oxyethylene groups, the degree of dissociation depends on the size of the alkyl radical. The degree of dissociation in this case decreases with the increase in the length of the alkyl radical. The same direction of variation has been observed for the sodium alkyl-sulphates and the sodium and potassium salts of the fatty acids. [14] The dodecyl-trimethylammonium chlorides have a higher degree of dissociation than the dodecyl-pyridinium chloride, as also shown by a higher CMC of the former. The ammonium salts with dodecyl radical and oxyethylene groups have the same degree of dissociation as the corresponding pyridinium salts.

The insertion of one oxyethylene group between the hydrophobic part and the ionic group, brings about a decrease in the degree of dissociation up to 0.34, irrespective of the length of the alkyl radical. We may say that the introduction of the first oxyethylene group has an equalizing effect on the degree of dissociation for all the salts studied.

The second oxyethylene group does not bring about any important changes in the degree of dissociation as compared to the compounds with only one oxyethylene group.

The existence of some decreasing differences may be noticed between the dissociation degree of the pyridinium salts with and without one oxyethylene group, ranging from 0.2 units, for the decyl radical, to 0.1 units, for the dodecyl, and up to no marked difference for the cetyl radical.

The measured degrees of dissociation correlate well enough with the critical micelle concentration of these substances. As previously noted (Part II), the first oxyethylene groups brings about a decrease in the CMC by less than two methylene groups. The hydrophobic value of the first group in the case of chlorides with one dodecyl is of 1.5 carbon atoms, which means that the presence of oxygen determines the decrease in the hydrophobic character, owing to its capacity of forming hydrogen bonds with water. The second oxiethylene group, which has hydrophobic value of only 0.35 carbon atoms balances the growing effect of the chain's length by the hydrophilic character of the oxygen, the result being only a very small decrease in the degree of dissociation as well as in the CMC.

A limiting dissociation degree reached due the increase in the number of oxyethylene groups may be assigned to the opposite decreasing effects of the dissociation degree with the increase of the chain's length, owing to the presence of ethereal oxygen able to hydrate. A similar effect has been noticed [15] in the case of mixed micelles formed by anionic surfactants, sodium alkyl-sulphates and non-ionic alkyl-polyoxyethylene-glycols, the latter bringing about an increase in the degree of dissociation of mixed micelles opposed to micelles made only of ionic surfactants.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 9, 1387–1398 (1971)

CONTRIBUTION À LA CARACTÉRISATION DES COPOLYMÈRES. IV[1]

RELATION VISCOSITÉ-TEMPÉRATURE DU COPOLYMÈRE ACRYLONITRILE-ACÉTATE DE VINYLE-α-MÉTHYLE-STYRÈNE

C. V. UGLEA, D. FELDMAN et I. AGHERGHINEI

Institut de Chimie macromoléculaire « Petru Poni », Jassy, 41 A, Aleea Grigore Ghica Vodă
Roumanie

Reçu le 15 janvier 1971

Les viscosités relatives des fractions séparées des copolymères ternaires d'acrylonitrile-acétate de vinyle-α-méthylstyrène, chimiquement hétérogènes, présentées dans le tableau 1 ont été déterminées à 25, 30 et 35° dans le diméthylformamide. Log η_{rel} dépend par une fonction linéaire par rapport à 1/T où T est la température absolue. Les valeurs de $Q - Q_0$ et log A/A_0 (Q_0 et A_0 sont les valeurs de ces grandeurs pour le solvant) qui forment l'expression $\eta_{rel} = A/A_0 \exp (Q - Q_0)RT)$ dépendent de la concentration c par des relations exponentielles. Une expression finale donne la valeur de la viscosité intrinsèque en fonction du poids moléculaire et de la température.

INTRODUCTION

L'étude de l'effet de la variation de température sur la viscosité des solutions diluées des composés macromoléculaires constitue un moyen d'information sur la flexibilité des chaînes macromoléculaires en solution. C'est ainsi que Mandelkern et Flory [2-4] ont réussi à déterminer, pour les dérivés cellulosiques, un coefficient négatif élevé pour la variation de la viscosité des solutions diluées avec la température. L'augmentation de la flexibilité de la chaîne avec la température constitue, selon ces auteurs, la cause qui détermine ce comportement. D'autres auteurs [5] ont interprété le même phénomène comme effet du changement du degré d'hydratation.

---

[1] IIIe partie, C. V. Uglea, D. Feldman et P. Andr scu, *Rev. Roumaine Chim.* (sous presse).

[2] L. Mandelkern et P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2517 (1952).

[3] P. J. Flory, O. K. Spurr et D. K. Carpenter, *J. Polymer Sci.*, 27, 231 (1958).

[4] P. J. Flory, « Principles of Polymer Chemistry », Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, Chap. 14.

[5] F. Howlett, E. Minshall et A. R. Urquart, *J. Textile Inst.*, 35, T 133 (1944).

Ferry et ses collaborateurs [6,7] en interprétant la viscosité d'après la théorie d'Eyring, [8] ont conclu que, dans le cas des dérivés cellulosiques, l'énergie apparente d'activation de l'écoulement visqueux dépend de la concentration, ainsi que de la température. Les expériences de Moore et Brown [9] reposent sur la même idée ; ils ont réussi à établir, pour l'éthylecellulose, des relations qui démontrent l'influence de la température, de la concentration et du poids moléculaire sur la viscosité.

L'influence de la température sur la viscosité des solutions diluées des polymères synthétiques, considérée jusqu'à présent moins significative, a été moins étudiée. Dans ce cas, la relation viscosité — concentration — poids moléculaire présente des aspects tout à fait différents de ceux observés pour les dérivés cellulosiques. [10,11]

Le but de cet ouvrage est d'établir, pour un composé macromoléculaire synthétique chimiquement hétérogène, le copolymère ternaire acrylonitrile-acétate de vinyle-α-méthyle-styrène, l'influence de la température, de la concentration et du poids moléculaire sur la viscosité relative η_{rel}. Les relations obtenues seront étendues à la viscosité intrinsèque $[\eta]$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Echantillons étudiés. Les fractions soumises à l'analyse proviennent des copolymère ternaires acrylonitrile (AN)-acétate de vinyle (AV)-α-méthylstyrène (MS), *C* 1 et *C* 3, don les caractéristiques ont été présentées dans une note antérieure [1]. Les tableaux 1—3 présenten les données expérimentales concernant les fractions analysées.

Tableau 1

Caractéristiques des fractions analysées

Copolymère ternaire	N° de la fraction	M_n	[η] dl/g 25°	30°	35°
C 1	8	190 000	4,13	4,05	3,97
	9	200 000	4,23	4,10	4,00
	11	250 000	5,38	5,02	4,60
	13	293 000	5,70	5,25	4,63
C 3	4	38 000	0,93	0,90	0,86
	5	48 000	1,10	1,05	1,00
	8	83 000	1,60	1,55	1,50
	9	120 400	1,90	1,85	1,80
	10	130 000	2,20	2,15	2,09

---

[6] D. J. Plazek et J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **60**, 289 (1956).

[7] R. F. Lendel, J. W. Berge et J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.*, **12**, 400 (1957).

[8] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).

[9] W. R. Moore et A. M. Brown, *J. Colloid Sci.*, **14**, 1 (1959) ; **14**, 343 (1959).

[10] C. E. H. Bawn et R. D. Patel, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1669. (1956).

[11] R. D. Patel, Ph. Dr. Thesis, Liverpool, 1952.

Tableau 2

Valeurs de η_{rel} et $Q-Q_0$ pour les fractions séparées de copolymère ternaire C 1

N° de la fraction	Conc. g/dl	η_{rel} 25°	30°	35°	$Q-Q_0$ kcal/mole	$\log \eta_{rel}$ $1/T°\,K.10^3 =$ 3,15
	0,06	1,270	1,264	1,259	0,156	0,097
8	0.12	1,585	1,571	1,561	0,274	0,188
	0,18	1,946	1,921	1,907	0,365	0,273
	0,26	2,497	2,456	2,435	0,453	0,370
	0,06	1,277	1,270	1,262	0,213	0,099
9	0,12	1,600	1,585	1,568	0,366	0,189
	0,18	1,964	1,943	1,918	0,427	0,274
	0,26	2,534	2,502	2,456	0,562	0,380
	0,06	1,342	1,319	1,298	0,599	0,102
11	0,12	1,722	1,700	1,650	0,791	0,200
	0,18	2,134	2,087	2,040	0,809	0,292
	0,26	2,752	2,700	2,648	0,690	0,408
	0,06	1,374	1,350	1,319	0,736	0,106
13	0,12	1,818	1,768	1,721	0,900	0,219
	0,18	2,317	2,260	2,313	0,987	0,299
	0,26	3,100	3,038	3,007	0,800	0,454

RÉSULTATS

Si on suppose une relation linéaire entre log η et $1/T°\mathrm{K}$ on peut écrire :

$$\eta = \mathrm{A} \exp Q/RT \tag{1}$$

où Q représente l'énergie apparente d'activation de l'écoulement visqueux, tandis que A est un terme dont la signification est moins claire et qui, selon la théorie d'Eyring, dépend de l'entropie d'activation. Considérant la viscosité relative, la relation 1) devient :

$$\eta_{rel} = A/A_0 \exp\,(Q - Q_0)/RT \tag{2}$$

où l'indice zéro caractérise le solvant. Entre les facteurs $Q - Q_0$ et $\log A/A_0$ d'une part et le poids moléculaire et la concentration d'autre part, on peut établir certaines relations fonctionnelles : [9]

$$Q - Q_0 = K_e\,\mathrm{mc} \tag{3}$$

$$-\log A/A_0 = K_a M^a c \tag{4}$$

dans lesquelles K_e et K_a constituent deux constantes, la concentration c étant exprimée en g/dl.

En appliquant les raisonnements indiqués plus haut aux copolymères ternaires C 1 et C 3 nous avons abouti à des résultats différents. Bien

Tableau 3

Valeurs de η_{rel} et $Q-Q_0$ pour les fractions séparées de copolymère ternaire C 3

N° de la fraction	Conc. g/dl	η_{rel}			$Q-Q_0$ kcal/mole	$\log \eta_{rel}$ $1/T°K.10^3 =$ 3,2
		25°	30°	35°		
4	0,06	1,057	1,055	1,053	0,068	0,025
	0,12	1,118	1,114	1,109	0,146	0,043
	0,18	1,182	1,176	1,168	0,214	0,066
	0,26	1,273	1,262	1,252	0,300	0,095
5	0,06	1,067	1,064	1,061	0,101	0,025
	0,12	1,138	1,132	1,126	0,191	0,050
	0,18	1,212	1,202	1,194	0,269	0,075
	0,26	1,317	1,301	1,291	0,359	0,107
8	0,06	1,097	1,094	1,091	0,099	0,037
	0,12	1,196	1,192	1,184	0,181	0,072
	0,18	1,298	1,291	1,282	0,224	0,106
	0,26	1,439	1,429	1,416	0,290	0,148
9	0,06	1,115	1,112	1,109	0,027	0,040
	0,12	1,234	1,228	1,220	0,205	0,084
	0,18	1,354	1,347	1,334	0,268	0,123
	0,26	1,522	1,509	1,491	0,370	0,170
10	0,06	1,133	1,130	1,126	0,096	0,044
	0,12	1,270	1,264	1,255	0,205	0,096
	0,18	1,410	1,399	1,387	0,297	0,140
	0,26	1,603	1,585	1,566	0,421	0,191

que les points obtenus en portant $\log \eta_{rel}$ en fonction de $1/T$ se placent, pour les deux produits, sur des droites (les figures 1 et 2 représentent les données pour les fractions 8 de C 1 et 4 de C 3), les diagrammes obtenus en portant $Q-Q_0$ en fonction de c sont, pour les deux copolymères ternaires, non linéaires.

L'influence de c sur $Q - Q_0$ (fig. 3) pour le copolymère ternaire C 1 est parfaitement reflétée par la relation :

$$Q - Q_0 = A\ [1 - \exp\,(-Bc)] \tag{5}$$

Les valeurs des constantes A et B, reproduites dans le tableau 4, ont été déterminées par des approximations successives. L'existence de la relation 5) exige que l'analyse de l'influence du poids moléculaire sur l'énergie apparente d'activation de l'écoulement visqueux soit effectuée par l'intermédiaire de la grandeur A et du produit AB. La représentation de A et de $\log AB$ en fonction de M et de $\log M$, respectivement, conduit aux diagrammes reproduits dans les figures 4 et 5, grâce auxquels nous avons pu établir les relations :

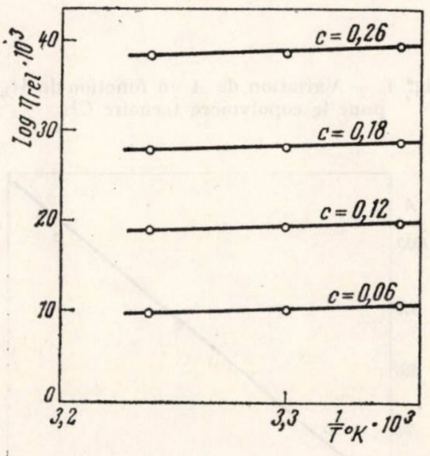


Fig. 1. — Variation de log $\eta_{\text{rel}}\cdot 10^2$ en fonction de $1/T$°K. 10^3 pour la fraction 8 de copolymère ternaire *C*1.

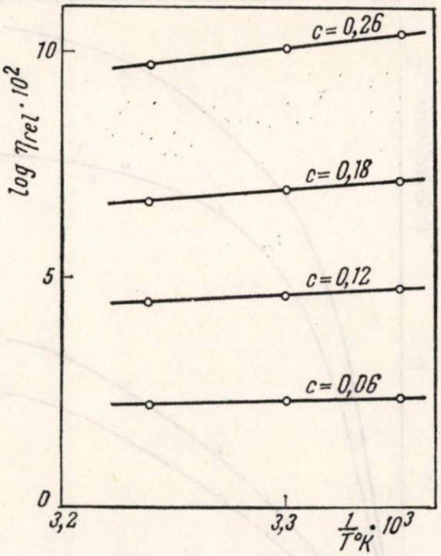


Fig. 2. — Variation de log $\eta_{\text{rel}}\cdot 10^2$ en fonction de $1/T$°K. 10^3 pour la fraction 4 de copolymère ternaire *C*3.

Tableau 4

Variation de $Q-Q_0$ en fonction de la concentration

Copolymère ternaires	N° de la fraction	*A*	*B*	*AB*
C 1	8	0,622	5,05	3,141
	9	0,699	5,82	4,068
	11	0,869	16,50	14,338
	13	1,013	19,41	19,743
C 3	4	—	—	1,15
	5	—	—	1,50
	8	—	—	1,65
	9	—	—	1,70
	10	—	—	1,70

$$A = K_A M \tag{6}$$

$$AB = K_{AB} M^{a_{\text{AB}}} \tag{7}$$

Les valeurs des constantes K_A, K_{AB} et a_{AB} sont présentées dans le tableau 5.

L'analyse de l'influence de la concentration et du poids moléculaire sur le terme préexponentiel A/A_0 montre que dans le cas du copolymère ternaire *C* 1 la relation 4 proposée par Moore[9] ne s'applique pas. Pour-

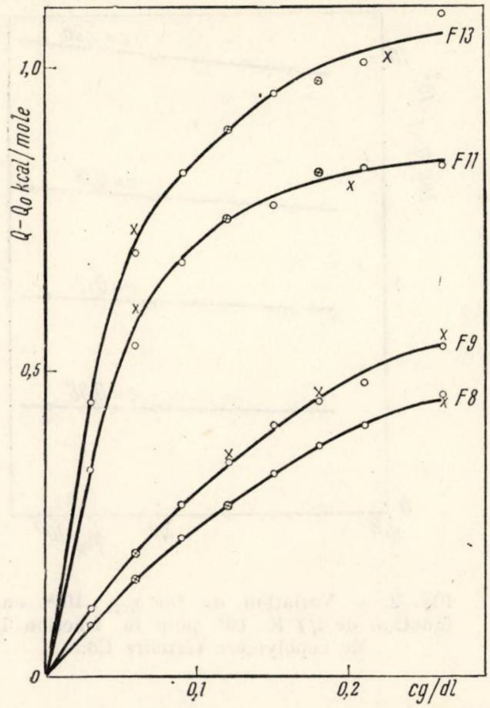
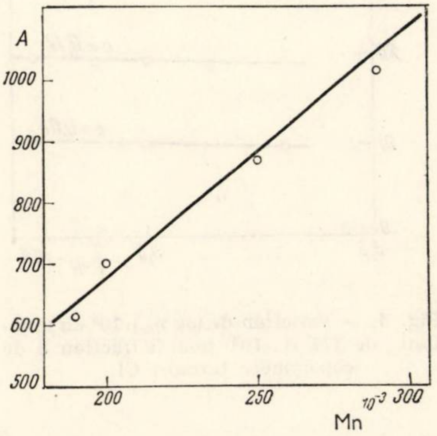


Fig. 3. — Variation de $Q-Q_0$ en fonction de la concentration c pour le copolymère ternaire Cl : x — points expérimentaux ; o — points calculés.

Fig. 4. — Variation de A en fonction de M_n pour le copolymère ternaire C^1.



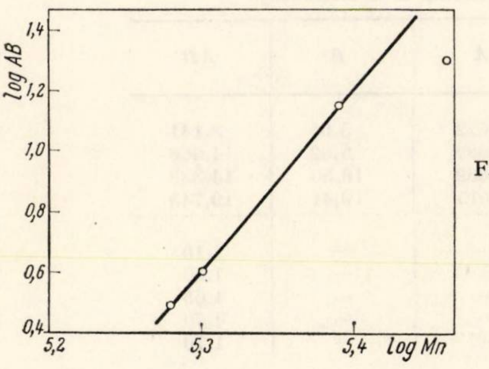


Fig. 5 — Variation de log AB en fonction du log M_n pour le copolymère ternaire C^1.

Tableau 5

Variation des constantes A **et** B **en fonction de** M

	C 1	C 3
K_A	$3{,}775.10^{-6}$	—
K_{AB}	$1{,}973.\ 10^{-29}$	0,446
a_{AB}	3,532	0,114

tant, pour une certaine température T_r ($1/T_r$ °K.$10^3 = 3{,}15$) déterminée par extrapolation, l'influence de M sur log η_{rel} à T_r (log $\eta_{\mathrm{rel}\,T_r}$) est bien représentée par la relation 8, similaire à la relation 4 (fig. 6 et 7)

$$\log \eta_{\mathrm{rel}T_r} = K_a\, M^{\alpha_a c} \tag{8}$$

Dans le tableau 6 sont présentées les valeurs des constantes K_a et α_a. L'influence de M et c sur le terme préexponentiel A/A_0 a été déterminée en utilisant la même relation 8. En reprenant la relation 2 on peut écrire :

Tableau 6

Valeurs des constantes K_a et α_a

	C 1	*C* 3
K_a	$1{,}671.10^{-2}$	$1{,}767.10^{-3}$
α_a	0,370	0,607

$$\log A/A_0 = \log \eta_{\mathrm{rel}T_r} - \log \exp\,(Q - Q_0/RT) \tag{9}$$

Si on introduit les valeurs de $Q - Q_0$ (reprises par la relation 5) et du log $\eta_{\mathrm{rel}\,T_r}$ (reprises par la relation 8) dans l'équation 9 on obtient la forme explicite de cette relation :

$$\log A/A_0 = K_a M^{\alpha_a c} - 0{,}4342\ A\ (1 - \exp - Bc)/RT_r \tag{10}$$

Dans le cas du copolymère ternaire *C* 3 l'influence de c sur $Q - Q_0$ (fig. 8) est telle que cette fois aussi est valable une relation similaire à l'équation 5. La valeur de B étant petite et les erreurs de détermination implicitement grandes, on n'a calculé que la valeur du produit AB de la portion linéaire du diagramme.

Développant en série la relation 5 et retenant seulement le premier terme, on obtient :

$$Q - Q_0 = AB \tag{11}$$

On remarque, à cette occasion, que pour la fraction 8 on n'a tenu compte que des valeurs numériques de $Q - Q_0$ déterminées pour les concentrations de 0,18 et 0,26 g/dl.

Si on utilise une relation similaire à la relation 7, on arrive à la dépendance du produit AB par rapport à M. Les valeurs des deux K_{AB} et a_{AB} peuvent être trouvées dans le tableau 5 (fig. 9).

De même que pour le copolymère ternaire *C* 1, on obtient dans le cas du copolymère *C* 3 une relation similaire à l'équation 8. Dans ce cas, $1/T_r$°K.$10^3 = 3{,}2$. Le tableau 6 (fig. 10, 11) reproduit les valeurs des deux K_a et α_a.

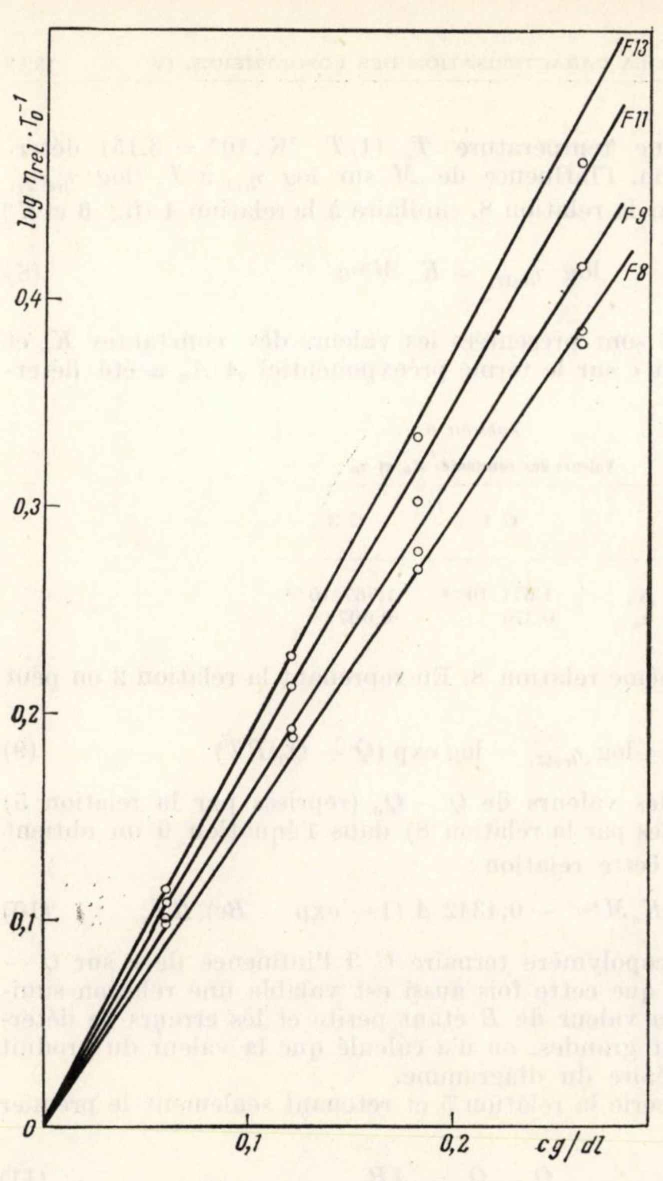


Fig. 6. — Variation de log $\eta_{\mathrm{rel}.T_r}$ en fonction de la concentration c pour le copolymère ternaire C^1.

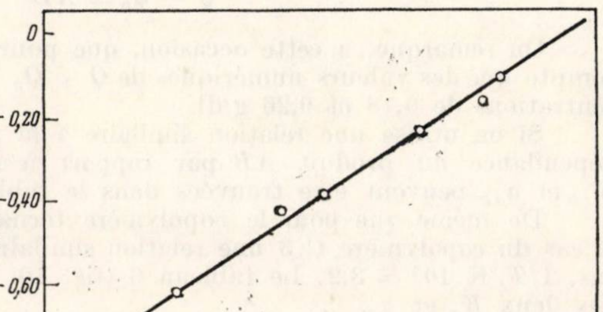


Fig. 7. — Variation de log $\eta_{\mathrm{rel}.T_r} \cdot c^{-1}$ par rapport au log M_n pour le copolymère ternaire C^1.

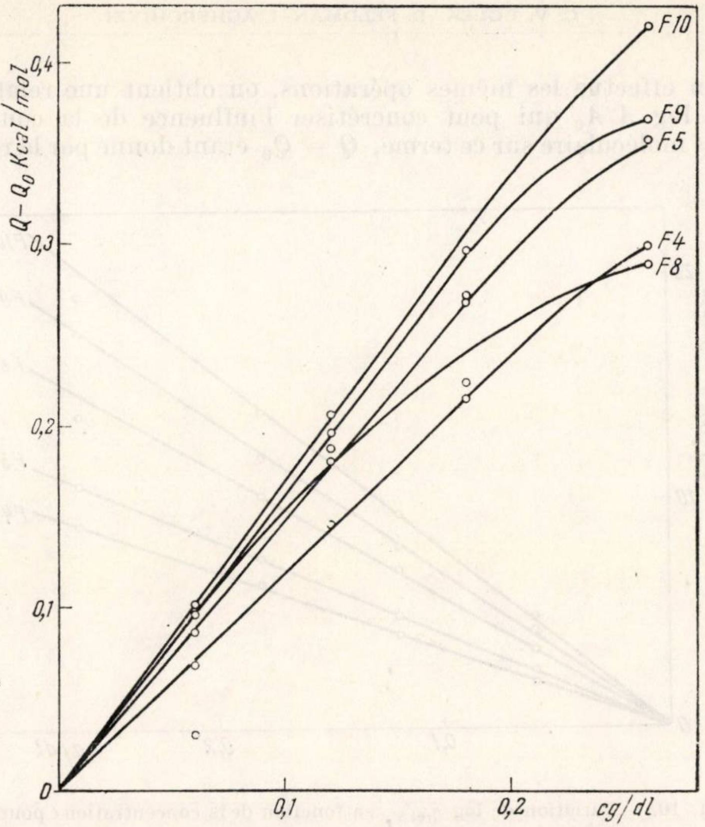


Fig. 8. — Variation de $Q-Q_0$ en fonction de la concentration c pour le copolymère ternaire *C*3.

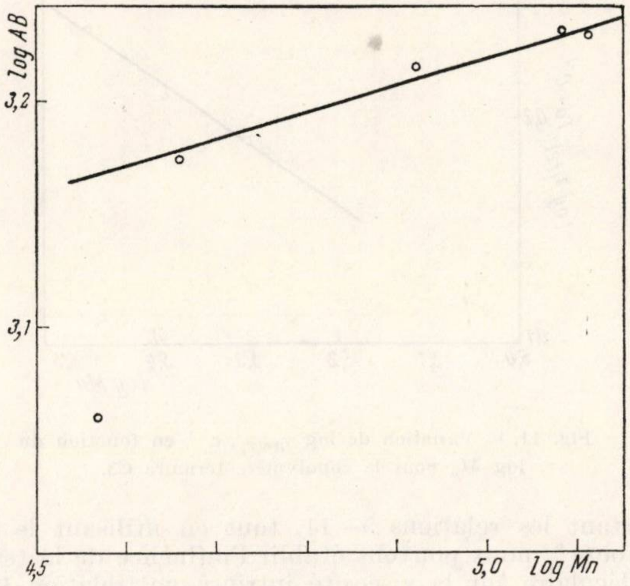


Fig. 9. — Variation de log AB par rapport au log M_n pour le copolymère ternaire *C*3.

Si on effectue les mêmes opérations, on obtient une relation explicite pour log A/A_0 qui peut concrétiser l'influence de la concentration et du poids moléculaire sur ce terme, $Q - Q_0$ étant donné par la relation 11.

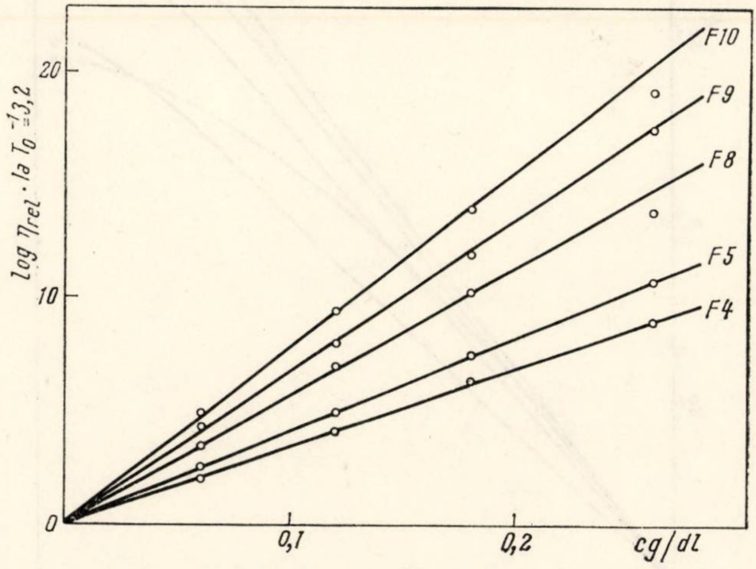


Fig. 10. — Variation de log $\eta_{\text{rel}.T_r}$ en fonction de la concentration c pour le copolymère ternaire $C3$.

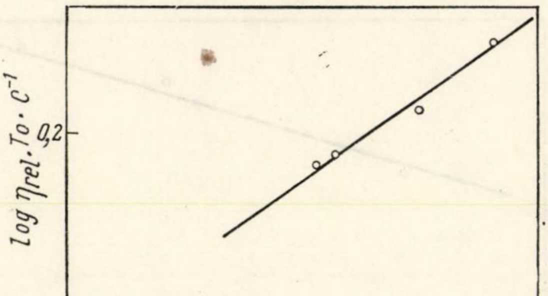


Fig. 11. — Variation de log $\eta_{\text{rel}T_r} \cdot c^{-1}$ en fonction du log M_n pour le copolymère ternaire $C3$.

En portant les relations 5—11, tout en utilisant le procédé préconisé par Moore [9], nous pouvons établir l'influence de la température et du poids moléculaire sur la viscosité intrinsèque (relation 12).

$$[\eta] = AB\,(1/RT - 1/RT_r) + 2{,}305\, K_a M^{\alpha_a} \tag{12}$$

Il en résulte que $[\eta]$ dépend linéairement de $1/T$ dans le domaine de température envisagé. En effet, les figures 12 et 13 montrent que les points obtenus en portant $[\eta]$ en fonction de $1/T$ conduisent, pour les deux copolymères ternaires, à des diagrammes linéaires.

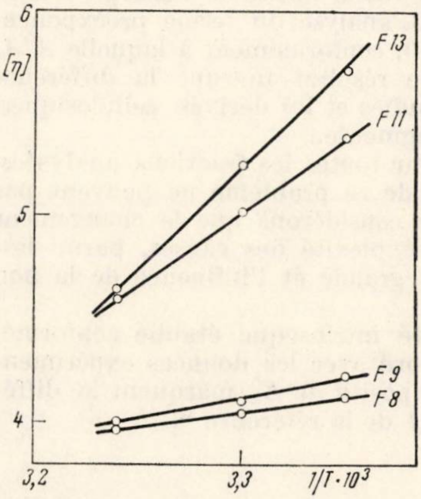


Fig. 12. — La dépendance de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par rapport à $1/T$°K pour le copolymère ternaire Cl.

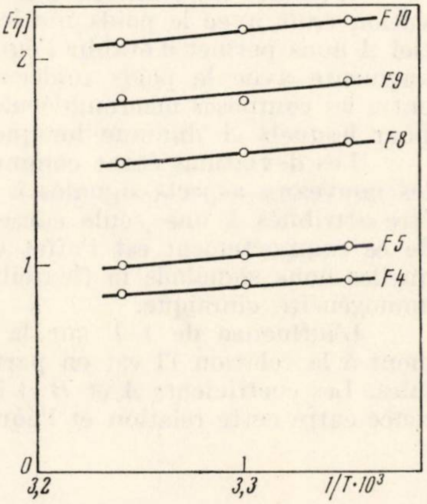


Fig. 13. — La dépendance de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par rapport à $1/T$°K pour le copolymère ternaire C3.

CONCLUSIONS

Les données expérimentales témoignent que la relation viscosité-température-poids moléculaire qui s'applique aux dérivés cellulosiques est modifiée dans le cas des composés macromoléculaires synthétiques chimiquement non homogènes (les copolymères ternaires AN—AV—MS).

La variation de log η_{rel} et de la viscosité intrinsèque avec $1/T$ étant linéaire, tant pour les dérivés cellulosiques que pour les copolymères ternaires C 1 et C 3, on peut affirmer que le passage des polymères naturels modifiés aux copolymères ternaires ne change pas essentiellement les relations des deux paramètres. Pourtant, le fait que l'énergie apparente d'activation de l'écoulement visqueux ne varie pas linéairement avec la concentration montre que, dans le cas des composés macromoléculaires synthétiques étudiés, la fonction $Q_{(c)}$ prend une forme nouvelle. Si la relation 5 reste valable en dehors du domaine de concentration considéré, l'énergie d'activation apparente de l'écoulement visqueux ne dépend plus de la concentration lorsqu'une certaine limite de ce paramètre est dépassée. Cette affirmation vient confirmer, en grande partie, les observations de Bawn et Patel[10 11] selon lesquelles, lorsqu'on dépasse les limites de 0,25 g/dl pour la concentration et de 10^6 pour le poids moléculaire, Q ne dépend plus de ces deux paramètres.

Il résulte des relations 6 et 7 que la valeur limite de l'énergie d'activation croît avec le poids moléculaire. L'analyse du terme préexponentiel A nous permet d'établir l'équation 10, conformément à laquelle A/A_0 augmente avec le poids moléculaire. Ce résultat marque la différence entre les composés macromoléculaires étudiés et les dérivés cellulosiques, pour lesquels A diminue lorsque M augmente.

Les déviations étant communes pour toutes les fractions analysées, les nouveaux aspects signalés à propos de ce problème ne peuvent pas être attribués à une seule cause. Nous considérons que le changement de ce comportement est l'effet d'une complexité des causes, parmi lesquelles nous signalons la flexibilité plus grande et l'influence de la non homogénéité chimique.

L'influence de $1/T$ sur la viscosité intrinsèque établie conformément à la relation 11 est en parfait accord avec les données expérimentales. Les coefficients A et B et le signe positif de K_s marquent la différence entre cette relation et l'équation 11 de la référence [8].

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1399–1406 (1971)

CONTRIBUTION À LA CARACTÉRISATION DES COPOLYMÈRES. V[1]

INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES SUR LES RÉSULTATS DU FRACTIONNEMENT

C. V. UGLEA, V. LUPU * et F. SĂNDESCU *

Institut de Chimie Macromoléculaire « Petru Poni », Jassy, 41 A, Aleea Grigore Ghica Vodă,
Roumanie

Reçu le 13 février 1971

L'ouvrage présente les résultats obtenus au fractionnement du copolymère ternaire d'acrylonitrile-acétate de vinyle et α-méthylestyrène par précipitation successive dans le système du solvant/non-solvant diméthyleformamide/*n*-heptane et par la méthode sur colonne proposée par Krigbaum et Kurz dans les systèmes diméthyleformamide/*n*-heptane et diméthyleformamide/cyclohexane. Les données expérimentales conduisent à la conclusion que la séparation par précipitation successive a comme paramètre principal le poids moléculaire, tandis que pour la méthode sur colonne c'est la composition chimique. Par conséquent les résultats obtenus en utilisant la première méthode sont qualitativement supérieurs.

INTRODUCTION

Déterminer la distribution du poids moléculaire dans les composés macromoléculaires d'une structure chimique non homogène reste, pour le présent, un problème encore discutable dans la chimie des polymères.

La présence simultanée, dans les copolymères, de la distribution du poids moléculaire et de l'hétérogénéité de leur structure et composition chimique donne lieu à des suspicions en ce qui concerne le critère sur lequel repose le processus de séparation des espèces moléculaires.

Plusieurs travaux de recherche, théoriques ou expérimentaux, ont déjà signalé les principaux aspects du fractionnement ou de la caractérisation des copolymères. [2–14] Ce qu'ils ont de commun c'est la conclusion suivante : les méthodes de fractionnement utilisées pour séparer les homopolymères offrent des résultats assez médiocres ou même inexacts, lorsqu'on en fait usage dans la séparation des copolymères. Il paraît que la chromatographie sur gel perméable peut constituer un moyen de grande efficacité dans le fractionnment des copolymères ; mais pour le cas envisagé, on n'a pas encore abouti à de conclusions définitives.

---

* L'adresse actuelle : Usine de Fibres Synthétiques, Săvinești, Piatra Neamț

[1] IVe partie, C. V. Uglea, D. Feldman et I. Agherghinei, *Rev. Roumaine Chim.*, sous presse.

Tout récemment Lovric [15] a présenté des données concernant le fractionnement de certains copolymères, produits commerciaux, de styrène et acrylonitrile obtenus par la méthode d'extraction du coacervat et de l'élution sur colonne.

Les résultats excellents et parfaitement reproductibles ont été justifiés, une fois de plus, par le fait que les produits analysés ne présentent pas la non-homogénéité de la composition chimique.

Le but de notre ouvrage est la détermination de l'influence exercée par l'hétérogénéité chimique sur les résultats du fractionnement des copolymères ternaires d'acrylonitrile (AN), acétate de vinyle (AV) et α-méthylestyrène (MS).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le copolymère ternaire AN—AV—MS que nous avons analysé est un produit commercial dont la composition chimique moyenne, déterminée par les méthodes chimiques et par IR, est de 92,4 moles % AN, 6 moles % AV et 1,6 moles % MS. Le fractionnement de l'épreuve a été réalisé par précipitation successive et par la méthode de Krigbaum et Kurz [16] que nous avons adaptée aux copolymères d'AN. [17] La séparation par précipitation successive a été effectuée dans le système solvant/non solvant (S/NS) diméthyleformamide (DMF)/*n*-heptane (H). Pour en assurer la miscibilité, l'opération de fractionnement a été effectuée à 75°.

L'épreuve dissoute en DMF (250 ml, concentration 1 %) a été introduite dans un récipient cylindrique de 4 cm en diamètre et de 60 cm en hauteur, thermostaté à 75°, auquel on a ajouté le NS en gouttes, sous agitation.

---

[2] A. D. Litmanovichi et V. Ya. Stern, *Vysokomol. Soedineniya*, **7**, 1332 (1965).

[3] L. G. Kudriavtseva et A. D. Litmanovichi, *Vysokomol. Soedineniya* **9**, 1016 (1967).

[4] A. D. Litmanovichi et A. V. Topchiev, *Neftekhim.*, **3**, 336 (1963).

[5] A. V. Topchiev, A. D. Litmanovichi et V. Ya. Stern, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **147**, 1389 (1962).

[6] O. Fuchs et W. Schmieder, « Polymer Fractionation », Chap. V, M.J.R. Cantow Ed., Academic Press, New York, 1967.

[7] A. D. Litmanovichi et V. Ya Stern, *J. Polymer Sci., C* **16**, 1375 (1967).

[8] O. Fuchs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70**, 267 (1966).

[9] L. G. Kudriavtseva, A. D. Litmanovichi, A. V. Topchiev et V. Ya. Stern, *Neftekhim.*, **3**, 343 (1963).

[10] A. D. Litmanovichi et V. Ya. Stern, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **154**, 1429 (1964).

[11] V. E. Eskin, I. A. Baranovskaya, A. D. Litmanovichi et A. V. Topchiev, *Vysokomol. Soedineniya*, **6**, 896 (1964).

[12] D. Feldman, C. V. Uglea et N. Simionescu, *J. Polymer Sci., A—1*, **7**, 439 (1969).

[13] C. V. Uglea, D. Feldman et P. Andriescu, IIIe partie, *Rev. Roumaine Chim.*, sous presse.

[14] W. H. Stockmayer, L. D. Moore Jr., M. Fixman et B. N. Epstein, *J. Polymer Sci.*, **16**, 517 (1955).

[15] I. Lovric, *J. Polymer Sci., A—2*, **7**, 1357 (1969).

[16] W. R. Krigbaum et J. E. Kurz, *J. Polymer Sci.*, **41**, 275 (1959).

[17] C. Uglea, N. Simionescu et D. Feldman, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 949 (1968).

Après l'apparition d'une opalescence persistante, nous avons continué l'adjonction du non solvant jusqu'à la formation d'une quantité suffisante de précipité. Le système reste encore 30 minutes sous agitation; puis, tout en gardant la même température, il est laissé en repos pendant 12 heures pour décanter.

Une fois la phase liquide éliminée, le précipité déposé (à l'état de gel pour les premières fractions) s'est redissous en DMF ; ensuite, il a été de nouveau totalement précipité. cette fois-ci à l'aide d'une solution aqueuse de ClNa 2 %.

Le précipité ainsi obtenu a été lavé à l'eau bidistillée, jusqu'à disparition totale du chlore ; il a été soumis à un dessèchement sous vide à 60°, jusqu'à la réalisation du poids constant.

Le fractionnement sur colonne, selon la méthode Krigbaum et Kurz a été réalisé dans une installation (fig. 1) munie d'une colonne (longueur 72 cm, Ø=2,6 cm) réchauffée sur une longueur de 50 cm par une résistance électrique.

La colonne, munie à son extrémité d'un bouchon en caoutchouc (A), percé d'un tube en verre, pourvu d'un robinet, est remplie, sur une portion de 62 cm de sable quartze dont la granulation est de 0,4—0,5 mm. Grâce à la variation de fréquence des spires de la résistance électrique on peut déterminer le gradient de température, renfermé entre les limites 70° (en haut) et 52° (en bas).

La solution du copolymère ternaire (50 ml, concentration 2 %) est introduite dans l'entonnoir B, thermostaté de même à 70°. On y ajoute du H en gouttes, sous agitation jusqu'à l'apparition d'une opalescence persistante dans le système. Dès ce moment on laisse le mélange solvant/non-solvant/polymère s'écouler à travers la colonne avec une vitesse de 30 ml/h. Une fois achevé l'écoulement du mélange, il faut intervenir pour interrompre la thermostatation de l'entonnoir et pour couper le contact de la résistance électrique. On marque alors, de haut en bas, huit divisions sur la colonne et on en tire ensuite le support. Le sable correspondant à chacune des portions est réparti dans des verres où il est extrait à l'aide de DMF bouillante. La solution ainsi obtenue est filtrée et de nouveau précipitée au moyen d'une solution aqueuse de ClNa 2 %. C'est ainsi qu'on à réalisé 9 fractions (la première est la solution qui traverse la colonne et qui aboutit dans un verre collecteur, à la base de l'installation).

Le fractionnement sur colonne a été realisé dans les systèmes du solvant/non-solvant DMF/H et DMF/cyclohexane (CH). Pour chaque méthode et système nous avons réalisé deux expériences notées par A et B.

Les fractions ainsi obtenues sont caractérisées par viscosité intrinsèque et par osmométrie. Le procédé appliqué dans ces déterminations a été déjà présenté dans un travail précédemment paru. [13] De même nous avons déterminé, pour chaque fraction, le contenu des trois comonomères, soit chimiquement, soit par IR.

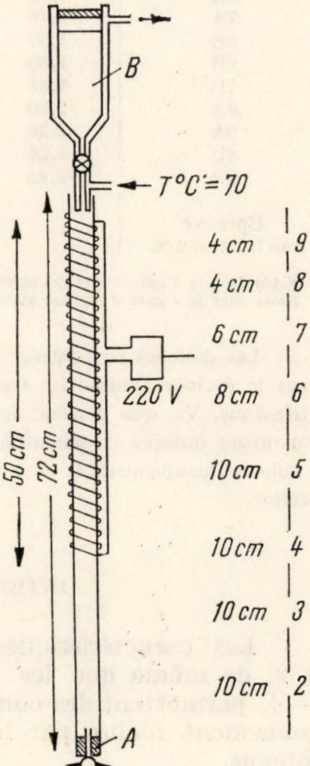


Fig. 1. — Installation de fractionnement. Les chiffres du côté droit indiquent le nombre d'ordre des fractions obtenues par le sectionnement du support de la colonne. Dans le tableau 2 ils sont notés en parenthèses.

Tableau 1

Caractéristiques des fractions obtenues par précipitation successive

Nº fr.	[η] dl/g	M_n	AN	AV	MS
			mole %		
1A*	0,56	18 000	91,00	5,90	3,10
1B**	0,93	38 000	90,00	5,80	4,20
2A	1,10	48 000	91,00	6,00	3,00
2B	1,10	48 000	91,00	6,00	3,00
3A	1,28	65 000	91,10	6,00	2,90
4A	1,40	70 000	91,00	6,20	2,80
3B	1,46	73 000	91,50	6,20	2,30
4B	1,63	84 000	91,50	6,20	2,30
5A	1,66	85 000	91,90	6,10	2,00
6A	1,73	91 000	92,00	5,90	2,10
7A	1,76	93 000	92,00	6,20	1,80
5B	1,80	117 000	92,90	6,10	1,00
6B	1,86	118 000	93,00	6,10	0,90
7B	1,88	118 500	93,00	6,20	0,80
8A	2,20	130 000	94,00	5,90	0,10
9A	2,26	132 000	93,40	6,00	0,60
8B	2,26	132 000	93,60	6,00	0,40
9B	2,26	132 000	93,60	6,00	0,40
Epreuve non fractionnée		58 000	92,40	6,10	1,50

* Notés dans la figure 2 par des cercles noirs.
** Notés dans la figure 2 par des carrés blancs.

Les données enregistrées sont reproduites par les figures 2–6 et les tableaux 1 et 2. Dans le dernier tableau les fractions sont rangées selon l'ordre croissant de leur viscosité intrinsèque. Vu que pendant la séparation sur colonne quelques inversions sont survenues, nous avons indiqué en parenthèse, seulement pour l'expérience A, le numéro de la zone de la colonne, conformément au numérotage de la figure 1, dans laquelle a été séparée chaque fraction.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les caractéristiques des fractions, indiquées dans les tableaux 1 et 2, de même que les courbes intégrales reproduites par les figures 2–4, permettent des considérations concernant tant le processus de fractionnement réalisé par les deux méthodes, que la qualité des résultats obtenus.

L'efficience de toute méthode de fractionnement tient de sa capacité de séparer, le plus distinctement possible, toutes les espèces moléculaires contenues par le mélange analysé.

Les données obtenues démontrent que les méthodes de fractionnement appliquées dans le cas des copolymères ternaires AN – AV – MS ne permettent guère une séparation univoque (ni selon le poids moléculaire, ni selon la composition chimique des espèces). Les figures 5 et 6 montrent que les fractions séparées par les deux méthodes et dans les deux systèmes de solvant/non-solvant diffèrent tant par leur composition chimique,

Tableau 2

Caractéristiques des fractions obtenues par la méthode Krigbaum – Kurz

Système S/NS			DMF/H			DMF/CH					
Nº Fr	[η] dl/g	M_n	AN	AV	MS	Nº Fr.	[η] dl/g	M_n	AN	AV	MS
			mole %						mole %		
1A (1)	0,56	18 000	—	—	—	1A*(1)	0,57	18 000	—	—	—
2A (2)	0,65	21 000	—	—	—	1B**	0,78	28 000	—	—	—
3A (3)	0,80	29 500	—	—	—	2A (2)	0,86	29 000	—	—	—
1B	0,85	28 300	—	—	—	2B	0,95	39 500	—	—	—
4A (5)	0,93	38 000	89,30	5,85	4,85	3B	1,20	61 000	—	—	—
5A (7)	1,00	42 700	94,00	5,90	0,10	3A (3)	1,40	70 000	—	—	—
2B	1,08	43 400	—	—	—	4B	1,41	70 500	94,00	5,80	0,20
3B	1,26	62 000	—	—	—	4A (7)	1,46	80 000	94,00	5,90	0,10
4B	1,30	66 000	89,20	5,85	4,95	5B	1,50	84 000	92,50	6,00	1,50
5B	1,40	70 000	94,00	5,80	0,20	5A (6)	1,50	84 000	92,50	6,00	1,50
6A (4)	1,60	93 000	86,60	6,20	7,20	6A (4)	1,56	92 000	86,40	6,20	7,40
6B	1,66	100 000	86,60	6,10	7,30	7A (5)	1,56	92 000	89,00	6,00	5,00
7B	1,71	105 000	92,40	6,00	1,60	8A (9)	1,56	92 000	93,70	6,10	0,20
8B	1,75	108 000	94,00	5,80	0,20	6B	1,70	104 000	86,60	6,20	7,20
7A (6)	1,86	118 000	92,40	6,20	1,40	9A (8)	1,83	117 000	94,20	5,70	0,10
8A (8)	1,90	120 500	94,00	5,80	0,20	7B	1,96	129 000	89,10	5,90	5,00
9A (9)	1,96	129 000	93,50	6,10	0,40	8B	1,99	134 000	93,70	6,10	0,20
9B	2,00	135 000	93,50	6,10	0,40	9B	1,99	134 000	94,20	5,70	0,10

* Notées dans les diagrammes par des cercles noirs ; données résultées de l'expérience A.

** Notées dans les diagrammes par des signes blancs ; données résultées de l'expérience B.

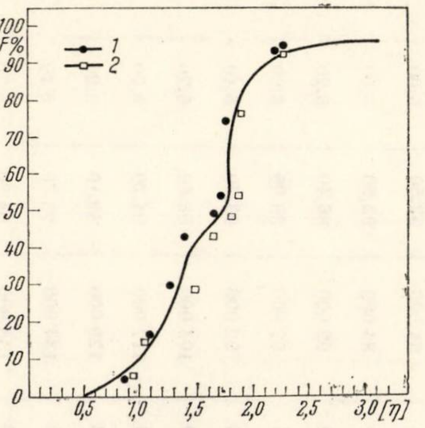


Fig. 2. — Courbe intégrale de distribution obtenue par précipitation successive dans le système DMF/H;

1, données obtenues comme suite de l'expérience A; *2* données résultées de l'expérience B.

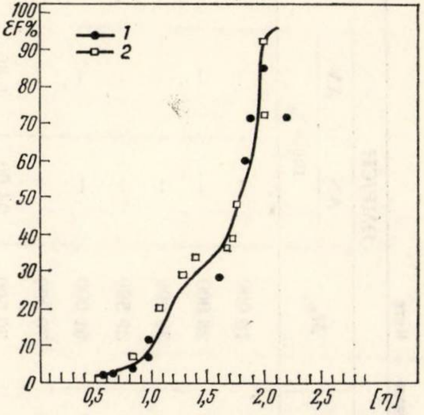


Fig. 3. — Courbe intégrale de distribution obtenue par la méthode Krigbaum — Kurz dans le système DMF/H;

1, données résultées de 'expérience A; *2* données résultées de l'expérience *B*.

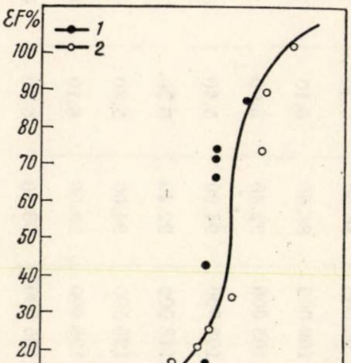


Fig. 4. — Courbe intégrale de distribution obtenue par la méthode Krigbaum — Kurz dans le système DMF/CH;

1, données résultées de l'expérience A; *2*, données résultées de l'expérience *B*.

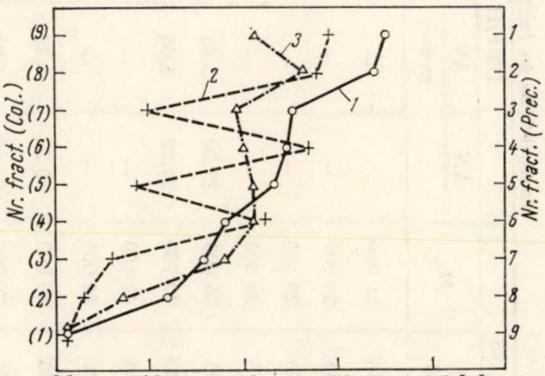


Fig. 5. — Variation de la viscosité intrinsèque par rapport au nombre d'ordre des fractions;

1 précipitation successive; *2*, colonne DMF/H; *3*, colonne DMF/CH.

que par leur viscosité intrinsèque et poids moléculaire. On y constate que *le paramètre déterminant dans le processus de séparation par précipitation successive c'est le poids moléculaire.*

Les fractions séparées en utilisant cette méthode sont caractérisées par une viscosité intrinsèque toujours diminuante et la séparation est sans inversion. La composition chimique des fractions varie, de même, entre les limites moins éloignées que les limites enregistrées comme suite de la séparation sur colonne (les cercles blancs de la figures 6). Si on analyse les figures 5 et 6 on constate que la séparation sur colonne met en évidence des caractéristiques tout à fait différentes. Dans ce cas, *le paramètre majeur dans le processus de séparation c'est la composition chimique.*

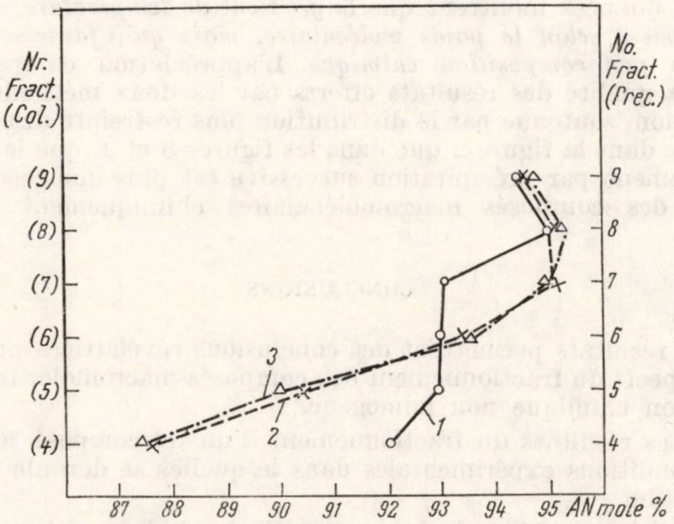


Fig. 6. — Variation de la composition chimique des fractions :
1, précipitation successive ; *2*, colonne DMF/H ; *3*, colonne DMF/CH. Les ordonnées des figures 5 et 6 représentent le nombre d'ordre dans lequel se sont séparées les fractions pendant le processus de fractionnement.

En effet, le fractionnement par la méthode Krigbaum et Kurz sépare des fractions dont la viscosité intrinsèque ne présente pas une succession ordonnée ; autrement dit, on peut constater plusieurs inversions dans le processus de séparation (fig. 5).

Dans la figure 6 on constate une croissance simultanée du contenu d'AN des fractions séparées dans la portion de colonne dans laquelle agit le gradient de température (les fractions 4 — 9) et du nombre d'ordre indiqué dans la figure 1 (excepté la fraction 9). Ce comportement est d'ailleurs explicable ; nous avons déjà montré [12] que la majoration du contenu d'AN détermine la diminuation de la solubilité des copolymères ternaires AN—AV—MS en DMF. Par suite il est possible que deux espèces différentes par leur poids moléculaire soient précipitées dans la même portion de la colonne si leur composition chimique détermine pour les deux espèces une solubilité similaire.

En ce qui concerne la séparation selon le poids moléculaire, la méthode Krigbaum — Kurz n'offre pas de résultats satisfaisants ; cette méthode n'assure le fractionnement que pour 40 % de l'épreuve étudiée dans l'ordre décroissant du poids moléculaire.

Nos données montrent que *le gradient de température n'aide pas le fractionnement selon le poids moléculaire, mais qu'il favorise pourtant la séparation par composition chimique.* L'appréciation comparative concernant la qualité des résultats offerts par les deux méthodes conduit à la conclusion, soutenue par la distribution plus restreinte des points expérimentaux dans la figure 2 que dans les figures 3 et 4, que la méthode de fractionnement par précipitation successive est plus indiquée pour la séparation des composés macromoléculaires chimiquement hétérogènes.

CONCLUSIONS

Nos résultats permettent des conclusions révélatrices pour les principaux aspects du fractionnement des composés macromoléculaires avec la composition chimique non homogène.

1. Les résultats du fractionnement d'un tel composé sont modifiés par les conditions expérimentales dans lesquelles se déroule le processus de séparation.

2. L'hétérogénéité de la composition chimique prête aux courbes expérimentales de distribution du poids moléculaire un caractère d'incertitude. La sensibilité d'une méthode de fractionnement, par rapport à la variation de la composition chimique, est concrétisée dans la diminution du domaine du poids moléculaire compris entre les fractions séparées (0,56—2,26 dans la précipitation successive et 0,56—2,00 dans la méthode sur colonne).

3. Pour déterminer la distribution du poids moléculaire dans les composés macromoléculaires formés par les espèces avec la composition chimique non homogène, il convient d'appliquer les méthodes de fractionnement qui puissent assurer l'état d'équilibre thermodynamique entre les phases du système solvant/non-solvant/polymère.

Les méthodes sur colonne, du fait du caractère dynamique du processus de séparation, ne conduisent qu'à de résultats peu vraisemblables.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 9, 1407–1412 (1971)

CONTRIBUTION À LA CARACTÉRISATION DES COPOLYMÈRES. VI[1]

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN AZOTE DES COPOLYMÈRES D'ACRYLONITRILE PAR LE TITRAGE DU PREMIER POINT DE PRÉCIPITATION

C. V. UGLEA, D. FELDMAN. I. GABE et NATALIA SIMIONESCU

Institut de Chimie Macromoléculaire « Petru Poni », Jassy, 41 A, Aleea Grigore Ghica Vodă, Roumanie

Reçu le 13 février 1971

Le travail expose les résultats obtenus à la suite de la détermination de la teneur en azote des copolymères binaires et ternaires de l'acrylonitrile par le titrage du premier point de précipitation. Grâce à sa rapidité et au fait qu'elle permet une plus ample caractérisation des épreuves, la méthode se recommande comme très avantageuse. La valeur obtenue pour le log $\Phi_{crit.}$ est sensible tant aux modifications structurelles des épreuves qu'au changement du rapport de deux autres comonomères au sein du même copolymère analysé. Le titrage du premier point de précipitation constitue donc un moyen très efficace dans la sélection du système solvant/non-solvant en vue du fractionnement des composés macromoléculaires chimiquement non homogènes.

INTRODUCTION

Les caractéristiques du processus de polymérisation déterminent, dans les composés macromoléculaires, l'apparition de la distribution de la longueur des chaînes. Cette propriété particulière des polymères (exception y font les protéines globulaires et les polymères vivants) s'accompagne, dans le cas des copolymères de la non-homogénéité de la composition chimique des espèces moléculaires constituant le composé macromoléculaire. L'étude des propriétés moléculaires des copolymères à l'aide des méthodes qui reposent sur la relation solubilité — poids moléculaire, suppose, grâce à la non-homogénéité de la composition chimique, un degré de complexité assez grand.

---

[1] V^e^ partie, C. V. Uglea, V. Lupu et F. Săndescu, *Rev. Roumaine Chim.*, (sous presse).

C'est ainsi que les résultats du fractionnement, de même que les résultats obtenus à la suite de l'application d'autres méthodes nécessitent des corrections qui nous permettent d'établir la relation réelle entre la solubilité, le poids moléculaire et la composition chimique.

Par conséquent nous avons estimé comme nécessaire la détermination de la dépendance de la solubilité par rapport à la composition chimique des copolymères. Dans ce but nous avons déterminé la teneur en azote des copolymères binaires et ternaires de l'acrylonitrile (AN) et de l'acétate de vinyle (AV) et, respectivement, de l'AV et de l'α-méthyle styrène (MS), en utilisant le procédé du titrage du premier point de précipitation, [2,3] cette méthode étant considérée la plus exacte, la plus rapide et la plus efficace, tant dans l'établissement de la composition chimique que dans l'estimation de son influence sur la solubilité des produits analysés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

a) *Synthèse des copolymères.* [4,5] Les copolymères binaires AN + AV ont été obtenus par polymérisation en émulsion, les monomères représentant 11 % du volume du milieu aqueux. L'initiation a été réalisée à l'aide d'un système redox, constitué de persulfate d'ammonium et de métabisulfite de sodium (représentant 0,65 % et respectivement 1,1 % par rapport à la quantité des monomères).

La polymérisation a été effectuée pendant 90 minutes, sous agitation. C'est dans ces conditions que nous avons abouti à l'obtention du homopolymère polyacrylonitrile (PAN) et des copolymères binaires A, B et C. Les copolymères ternaires AN + AV + MS ont été synthétisés dans les mêmes conditions, à quelques exceptions près :

— la durée du processus de synthèse varie de 15—104 minutes ;

— le copolymère ternaire II 30 A a été obtenu par l'adjonction de l'AN en gouttes pendant toute la durée du processus de polymérisation, tandis que les deux autres comonomères se trouvaient dans le système dès le commencement de la synthèse. C'est ainsi que nous sommes arrivés à obtenir les copolymères ternaires I, II et III.

Le tableau 1 réproduit les caractéristiques des copolymères synthétisés.

b) *Le titrage du premier point de précipitation.* Notre technique de travail ne fait que reprendre la technique proposée par les auteurs de la méthode [2,3], mais, par l'utilisation d'une cellule à volume majoré, nous y avons adapté un photomètre Pulfrich. Pour empêcher l'éventuelle évaporation des composants du système, cause de la température assez élevée (75°) nécessaire pour maintenir la miscibilité du système solvant—non-solvant, nous avons procédé au bouchage de la partie supérieure de la cellule.

Les copolymères ont été dissous en diméthylformamide (DMF) et nous en avons obtenu deux solutions avec la concentration de 1 % et 6 %. C'est la solution la plus concentrée qui a subi premièrement le titrage.

On fait introduire 30 ml de cette solution dans la cuve de titrage sur laquelle on laisse s'écouler d'une burette, thermostatée de même à 75°, en gouttes, sous l'agitation, le non-solvant *n*-heptane. L'addition du non-solvant continue jusqu'à la majoration de 5 % de l'in-

---

[2] U. Gruber et H. G. Elias, *Makromol. Chem.*, **78**, 58 (1964).

[3] H. G. Elias et U. Gruber, *Makromol. Chem.*, **78**, 72 (1964).

[4] C. V. Uglea, N. Simionescu et D. Feldman, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 949 (1968).

[5] D. Feldman, C. V. Uglea et N. Simionescu, *J. Polymer Sci.*, *A—1*, **7**, 439 (1969).

tensité de la lumière diffusé, quand le titrage prend fin. C'est alors qu'on y ajoute 5 ml DMF pour assurer ainsi le redressement de l'homogénéité du système. Cette opération fut reprise 10 fois de suite pour chacune des solutions. La représentation du logarithme du volume du non-solvant par rapport à la concentration nous permet d'obtenir, par extrapolation à la concentration 100% polymère, la valeur du log Φ_{crit}.

Tableau 1

Caractéristiques des copolymères binaires et ternaires analysés

Nom du produit		Teneur en monomères du système de polymérisation			N %***	$[\eta]$ 20° DMF ml/g	log $\Phi_{crit.}$	$\overline{M}_n$
		AN	AV	MS				
	PAN	100	—	—	25,22	2,24	1,08	90 000
Copolymères binaires	A	96	4	—	24,76	2,75	1,17	110 000
	B	89	11	—	22,10	2,85	1,68	120 000
	C	88	12	—	21,98	4,18	1,70	148 000
Copolymères ternaires	I 15*	91	6	3	25,02	2,30	1,12	91 000
	I 30	91	6	3	24,79	2,60	1,20	109 000
	I 104	91	6	3	24,50	2,60	1,28	109 000
	II 15	82	12	6	24,08	2,45	1,44	101 000
	II 30	82	12	6	23,38	2,40	1,66	100 000
	II 104	82	12	6	23,21	2,60	1,71	145 000
	III 15	73	18	9	22,84	2,95	1,84	182 000
	III 30	73	18	9	22,38	1,80	2,05	115 000
	III 104	73	18	9	21,26	2,60	2,37	121 000
	II 30A	82	12	6	22,24	2,50	1,52	130 000
	CS**	91	6	3	24,40	1,75	1,35	58 000

* Le cifre arabe représente la durée de la polymérisation

** Produit industriel

*** Déterminé par la méthode de Kjeldahl

Les données obtenues sont réproduites par le tableau 1 et les figures 1 et 2.

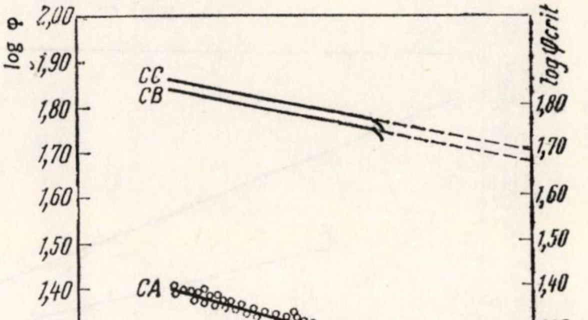


Fig. 1. — Valeurs du log $\Phi_{crit.}$ pour les copolymères binaires de l'AN (dans les figures 1 et 2 les points expérimentaux ont été représentés, pour éclaircir les figures, seulement sur une seule droite).

c) *Spectroscopie* en *IR*. Etant donné la déviation de la valeur du log $\Phi_{crit.}$ correspondant au copolymère II 30 A (relevée par la figure 3) à la droite sur laquelle se rangent les valeurs de cette grandeur, spécifiques pour les autres produits, nous avons tenté de justifier ce comportement particulier. C'est pour cela que nous avons établi une comparaison entre les spectres en IR du copolymère II 30 A et le spectre correspondant au produit III 30. Les spectres en IR des deux copolymères sont tout à fait semblables ; exception y fait le

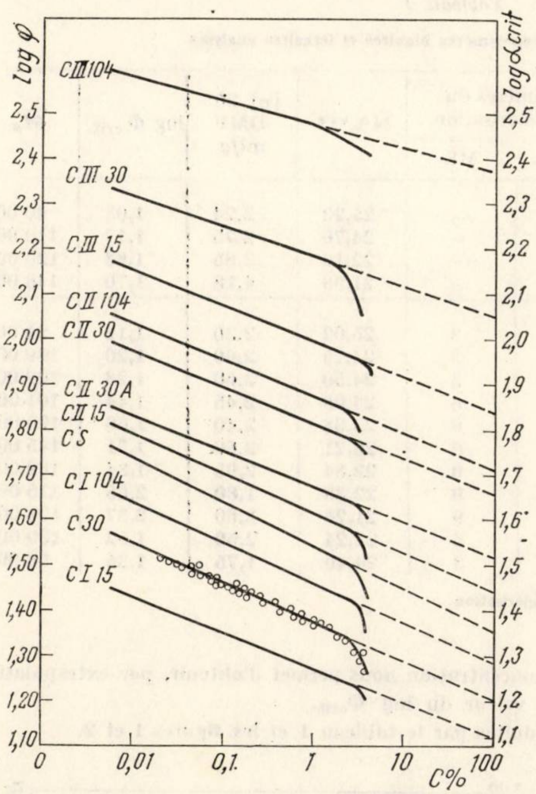


Fig. 2. — Valeurs du log $\Phi_{crit.}$ pour les copolymères ternaires de l'AN.

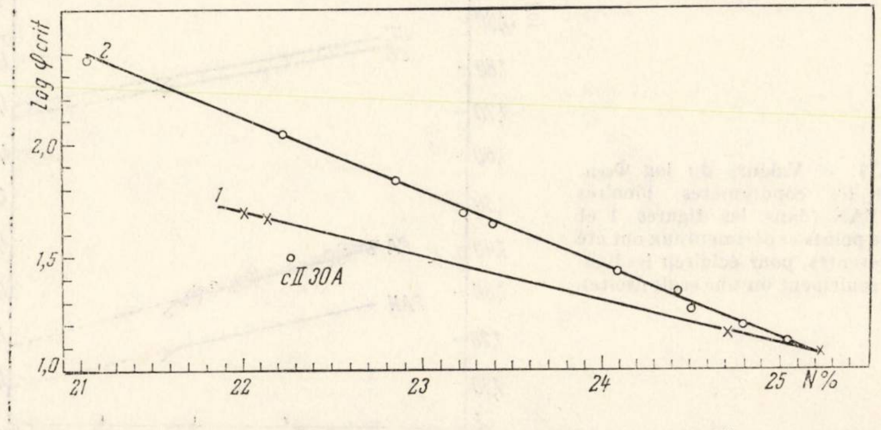


Fig. 3. — Représentation des valeurs du log $\Phi_{crit.}$ par rapport à la composition chimique des copolymères binaires et ternaires de l'AN ; *1*, copolymères ternaires ; *2* — copolymères binaires.

domaine 1600—1700 cm^{-1} où on enregistre des vibrations de valence des groupements $-C{=}C-$, mais seulement pour le produit III 30.

En ce qui concerne le copolymère II 30 A, la bande d'absorption pour ce domaine est large, son maximum étant situé à 1630 cm^{-1}. Le copolymère III 30 présente, pour ce domaine, deux bandes tout à fait distinctes, dont la première plus faible à 1630 cm^{-1} et la seconde à 1665 cm^{-1}.

d) *Résonance magnétique nucléaire.* Les spectres de résonance magnétique nucléaire effectués dans les solutions de diméthylesoufreoxyde d_6 correspondent aux données des analyses effectuées en IR. Les valeurs δ des signaux pour le copolymère ternaire II 30 A sont de 2,04 ; 2,48 ; 2,78 et 3,04 p.p.m.

Dans le cas du copolymère III 30, le signal correspondant à la valeur 3,04 est déplacé vers des champs plus grands et partiellement superposé au signal correspondant à 2,78 p.p.m. Pour la valeur $\delta = 7{,}2$ p.p.m. les signaux des groupements styréniques sont plus forts pour le produit II 30 A.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Les données présentées concernant la caractérisation des copolymères binaires et ternaires de l'AN par le titrage du premier point de précipitation mettent en évidence les larges possibilités d'application de ce procédé dans l'étude des composés macromoléculaires chimiquement non homogènes.

Cette méthode rend possible la détermination de l'influence exercée par la non-homogénéité de la composition chimique sur la solubilité des copolymères. Le titrage du premier point de précipitation s'avère ainsi un moyen très efficace dans la sélection du système solvant — non-solvant le plus indiqué pour le processus de fractionnement des composés macromoléculaires chimiquement non homogènes selon leur poids moléculaire.

La séparation de ces composés selon leur poids moléculaire va donc se produire seulement dans les systèmes solvant — non-solvant dont les valeurs du log $\Phi_{crit.}$, pour plusieurs copolymères à composition chimique différente, sont similaires. Au contraire, si les valeurs du log $\Phi_{crit.}$ sont différentes, les fractions obtenues par le processus de séparation seront différentes tant par leur poids moléculaire que par leur composition chimique.

Le titrage du premier point de précipitation peut être, de même, avantageusement utilisé dans la détermination de la teneur en azote des copolymères binaires et ternaires de AN.

La figure 3 représente la dépendance des valeurs du log $\Phi_{crit.}$ par rapport à la teneur en azote des copolymères binaires et ternaires de l'AN.

Les valeurs du log $\Phi_{crit.}$ représentées par rapport à N% des copolymères binaires et ternaires se rangent sur des droites différentes, témoignant une tendance d'union dans le point qui indique la valeur du log $\Phi_{crit.}$ spécifique du homopolymère PAN. Le procédé peut être aisément généralisé pour toute série de copolymère de l'AN, à la seule condition que le processus de synthèse soit identique.

La spectroscopie IR et RMN des épreuves II 30 A et III 30 prouve que la méthode appliquée offre la possibilité d'une caractérisation plus ample encore des épreuves, car elle s'avère sensible tant aux modifications structurales qu'au changement du rapport des comonomères dans les produits étudiés.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1413—1418 (1971)

COPOLYMÈRES ACÉTATE DE VINYLE — ACRYLONITRILE

D. FELDMAN, NATALIA SIMIONESCU et ELENA MARIA CĂLUGĂRU

Institut de Chimie Macromoléculaire « Petru Poni », Jassy, 41 A, Aleea Gr. Ghica Vodă

Reçu le 8 mars 1971

En émulsions aqueuses à l'aide d'un système redox comme promoteur, on a synthétisé des copolymères d'acétate de vinyle (AcV) — acrylonitrile (AN). Dans le mélange initial il y avait un contenu d'AN jusqu'à 10%. Au cours du processus de copolymérisation on a déterminé la composition des copolymères. Un latex stable a été obtenu en utilisant un rapport monomère—eau égal à 1 : 3.

On connaît la synthèse des copolymères acétate de vinyle — acrylonitrile à contenu prépondérant d'AN afin de produire des fibres synthétiques. [1-4] Dans le présent travail on expose quelques résultats obtenus dans les essais de copolymérisation en émulsions aqueuses, effectués à échelle de laboratoire, du couple de monomères AcV—AN, le second comonomère se trouvant en proportions réduites.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La copolymérisation d'AcV avec l'AN a été réalisée à l'aide d'un système redox de catalyseurs dans les conditions suivantes :

— rapport monomère-eau, poids	1 : 3
— conc. de l'émulsifiant, % poids par rapport au monomère	3
— conc. de persulfate de K, % poids par rapport au monomère	0,65
— température, °C	60±0,5.

Les monomères ont été purifiés par double distillation. Comme colloïde protecteur, on a utilisé de l'alcool polyvinylique (APV) à degré d'hydrolyse 99%.

Le système d'initiation a été constitué par le persulfate de potassium et le métabisulfite de sodium (1,7 fois la quantité de persulfate). La réaction de copolymérisation a été effectuée sous agitation constante (150 r/mn). À intervalles de 30 minutes, sans interrompre l'agitation, on a pris des échantillons de latex afin de déterminer la conversion et la composition du copolymère. La coagulation a été réalisée à l'aide d'une solution 10% NaCl. Le produit

---

[1] B. W. MARSHALL, *Progr. Appl. Chem.*, **50**, 515 (1965).

[2] I. S. DOROHINA, A. D. ABKIN et V. S. KLIMENKOV, *Vysokomol. Soedineniya*, **5**, 385 (1963).

[3] I. S. DOROHINA, V. S. KLIMENKOV et A. D. ABKIN, *Khim. Volokna*, **1962**, 16.

[4] I. S. DOROHINA, A. D. ABKIN et V. S. KLIMENKOV, *Khim. Volokna*, **1962**, 49.

séparé, lavé et séché sous vide à 60°, a été analysé quant à sa teneur en nitrogène par la méthode Kjeldhal et par spectroscopie en IR.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Il est connu dans la littérature que la réalisation technique de la copolymérisation d'un couple de monomères à constantes de copolymérisation très différentes est difficile. Dans notre cas, considérant pour acrylonitrile (M_1) $r_1 = 4{,}2$ et pour l'acétate de vinyle (M_2) $r_2 = 0{,}05$,[4] il est évident que l'AN possède une capacité de copolymérisation plus élevée, et que par conséquent il se joindra plus activement que l'AcV à la chaîne en train de propagation. En conséquence, la composition de la macromolécule individuelle ne correspond pas à la concentration initiale des monomères, mais, il se forme des mélanges qui, en cas extrêmes, contiennent des homopolymères. Bien entendu, les propriétés physiques des mélanges des polymères ne sont pas identiques avec celles des copolymères.

Afin d'obtenir des copolymères avec certaines compositions, nous avons appliqué l'équation générale de la composition des copolymères, sous forme intégrée :

$$\frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} = \frac{y - 1 + \sqrt{(y-1)^2 + 4r_1 r_2 y}}{2r_1} \tag{1}$$

dans laquelle :

$y = \frac{\mathrm{d}M_1}{\mathrm{d}M_2}$ est la composition finale du copolymère,

$[M_1^0]$ et $[M_2^0]$ sont les concentrations molaires de l'AN et, respectivement de l'AcV dans le mélange initial de monomères.

La copolymérisation a été étudiée en fonction de la composition y du produit macromoléculaire désiré. Dans ce but on a effectué trois séries d'expériences :

— Ire série : pour y = 1,35 correspondent 57,5 moles d'AN et 42,5 moles d'AcV en copolymère ;

— IIe série : pour y = 0,85 correspondent 46 moles d'AN et 54 moles d'AcV en copolymère ;

— IIIe série : pour y = 0,75 correspondent 43 moles d'AN et 57 moles d'AcV en copolymère.

En examinant les données expérimentales présentées dans le tableau 1, on constate que : a) Le contenu en AN dans le mélange initial de monomères a de l'influence sur la vitesse de réaction. La valeur de la conversion, à une durée de copolymérisation de 30 minutes, baisse de 12,68 à 4,92 pour une variation du pourcentage de l'AN dans le mélange initial de 9,8 à 5,1. b) La composition du copolymère varie en fonction de la conversion, ainsi : à basses conversions la composition du copolymère

Tableau 1

Composition des copolymères AN-AcV en différents stades de copolymérisation
3% APV, monomère: eau = 1:3, temp. = 60°C

Durée, mn	Conversion, %	Analyse du copolymère		
		N g%	AN *) g%	AN : AcV moles %
Ire série : $y = 1{,}35$ Mélange initial de monomères, g% : 9,8 AN : 90,2 AcV				
30	12,88	11,19	43,41	55,5 : 44,5
60	62,92	3,42	13,29	20,0 : 80,0
90	75,00	2,96	11,48	17,4 : 82,6
120	75,35	2,78	10,79	17,6 : 82,4
150	77,65	2,97	11,53	17,5 : 82,5
IIe série : $y = 0{,}85$ Mélange initial de monomères, g% : 5,1 AN : 94,9 AcV				
30	4,92	—	—	—
60	68,00	1,92	7,47	12,4 : 77,6
90	76,15	1,52	5,88	9,2 : 90,8
120	77,50	1,47	5,69	8,9 : 91,1
150	80,84	1,47	5,69	8,9 : 91,1
IIIe série : $y = 0{,}75$ Mélange initial de monomères, g% : 4,1 AN : 95,9 AcV				
30	—	—	—	—
60	63,64	1,25	4,83	7,6 : 92,4
90	68,48	1,19	4,60	7,2 : 92,8
120	76,60	1,04	4,02	6,3 : 93,7
150	77,12	1,10	4,25	6,7 : 93,3
180	77,64	1,08	4,18	6,6 : 93,4

*) Le contenu en AN du copolymère a été calculé en pourcentage, conformément à la relation $\frac{N_{\text{cop.}}}{N_{\text{PAN}}} \cdot 100$ dans laquelle $N_{\text{PAN}} = 25{,}8$.

correspond à la valeur calculée à l'aide de l'équation (1) ; après, le processus découle sur le compte du composant moins actif et l'on obtient une distribution statistique dans la macromolécule.

Les copolymères obtenus dans la première série ont été soumis à une analyse spectrographique en l'IR. La présence de la bande d'absorption, à presque 2300 cm^{-1}, est due au groupement nitrile de l'AN. Les déterminations quantitatives effectuées à l'aide des spectres ont conduit à des valeurs pour l'AN proches de celles obtenues par la méthode Kjeldahl, mais inférieures. D'ailleurs, cette situation a été observée aussi à d'autres copolymères de l'AN.[5]

---

[5] H. Herma, V. Gröbe et R. Schmolke, *Faserforschg. u. Textiltechn.*, **17**, 56 (1966).

Les courbes TG, représentées dans la figure 1, confirment la présence d'un copolymère, pendant que les caractéristiques thermiques des courbes DTG démontrent que la stabilité thermique du copolymère est plus élevée en comparaison du polyacétate de vinyle.

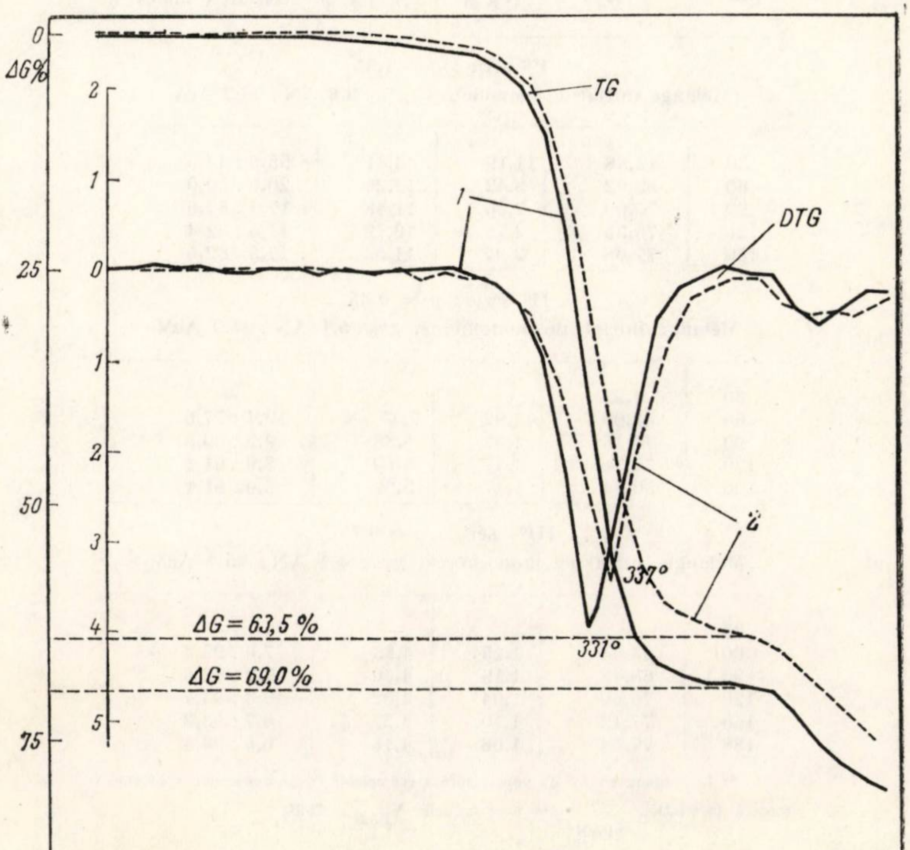


Fig. 1 — Thermogrammes de 1, Polyacétate de vinyle ; 2, Copolymère ; Echantillon = 20 mg. Vitesse de chauffage 11°/mn. Air.

On sait que pour obtenir un copolymère d'une certaine composition et la plus unitaire, on a eu recours à l'introduction graduelle du monomère plus réactif dans le milieu de réaction. Dans la copolymérisation de l'AcV avec l'AN, comme nous avons déjà montré précédemment, la polymérisation a été retardée par un contenu décroissant de l'AN dans le mélange de réaction. Les essais faits pour doser forcément la composante plus active ont conduit à une inhibition du processus. Le rôle d'inhibiteur de quelques très petites quantités d'AN dans le mélange de réaction, dans la copolymérisation de l'AN avec l'AcV a été constaté aussi par d'autres auteurs.[6]

Le processus de copolymérisation de l'AcV avec l'AN a été poursuivi à différentes concentrations d'APV, en présence de Mersolate et en l'absence d'un colloïde protecteur. Comme l'on peut constater en examinant les données présentées dans le tableau 2, la variation du contenu d'APV entre les limites de 2 et 6 % par rapport au monomère, ainsi que du Mersolate entre 3 et 6 %, n'influence pas, pratiquement, dans nos conditions de travail, la conversion et la composition du copolymère. Alors que les monomères ont été introduits en phase aqueuse qui ne contenait pas d'émulsifiant, la réaction s'est déroulée plus lentement.

Tableau 2

L'influence de l'émulsifiant sur la copolymérisation monomère : eau = 1 : 3 ; temp. = 60°, durée = 90 mn

	Sans-émulsifiant	Alcool polyvinylique				Mersolate	
		2 %	3 %	4 %	6 %	3 %	6 %
conversion, %	22,0	74,7	75,0	74,6	73,4	74,5	74,3
contenu de N, g % dans le copolymère	11,07	2,70	3,02	—	2,50	2,47	2,51

Afin d'obtenir un latex avec une teneur élevée en solides, on a effectué des essais en employant un rapport monomère : eau égal à 1 : 2. Pour la preuve en présence de 2 % APV, le processus s'est déroulé normalement jusqu'à un contenu en solides de 30 %, atteint après 90 mn de réaction, quand il s'est produit une destabilisation de l'émulsion. En même temps avec la croissance du contenu en APV à 3, 4 et 6 %, cet effet apparaît beaucoup plus vite (après 30 mn de réaction). Les essais d'éviter la coagulation, en variant le contenu en initiateur, n'ont pas conduit à des résultats reproductibles.

CONCLUSIONS

Dans une émulsion aqueuse en présence d'un catalyseur qui est le système persulfate de potassium et métabisulfite de sodium, on a obtenu des copolymères de l'AcV avec l'AN à contenu dirigé d'AN. La composition des copolymères a été étudiée en divers stades de réaction. Dans ce but on a eu recours à l'analyse chimique, à la spectrographie en l'IR et à l'analyse thermogravimétrique.

---

[6] W. R. Conn et H. T. Neher, *J. Polymer Sci.*, **5**, 355 (1950).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1413–1418 (1971)

On a constaté que pour le couple AcV—AN avec un contenu en AN inférieur à 10% dans le mélange de monomères, on ne peut pas appliquer l'introduction graduelle du monomère plus actif, afin de maintenir le rapport entre les comonomères dans le copolymère.

A un rapport monomère : eau égal à 1 : 2, le latex est instable et a lieu sa coagulation pendant le processus de copolymérisation. Un latex stable peut être obtenu seulement en diluant la phase monomère, c'est-à-dire, en maintenant le rapport à la valeur 1 : 3.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1419–1426 (1971)

THERMOSTABLE POLYMERS. II.*

POLYAMIDES CONTAINING BENZIMIDAZOLE RINGS

GH. MANDRIC and I. ZUGRĂVESCU

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni" Aleea Gr. Ghica Vodă 41 A, Jassy,
Romania

Received March 18, 1971

A series of new polyamidobenzimidazoles were prepared by condensation of alkylene and arylene diacid dichlorides with an aromatic diamine containing preformed benzimidazole units. Some physical properties, such as infrared and ultraviolet absorption, inherent viscosity, solubility and thermal stability of these polymers are described.

INTRODUCTION

Aromatic and heterocyclic polymers have aroused great interest in the search of new thermally stable polymers. The excellent high temperature stability and mechanical properties of the aromatic poly amides, [1–3] polyamides [4–7] and polybenzimidazoles [8–13] made these polymers attractive for applications such as films, protective coatings and fibers. The high thermal stability of the aromatic copolyamides is explained by strong intermolecular bonding and chain stiffness. The properties of the polymers depend also on the regularity of structure.

---

[*] Part. 1: I. Matei, Gh. Mandric, V. Taranu and I.A. Schneider, *Rev. Roum. Chim.*, **12**, 715 (1967).

[1] J. I. Jones, *Rept. Progr. Appl. Chem.*, **49**, 621 (1964).

[2] J. Preston and F. Dobinson, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 1171 (1964).

[3] J. Preston, R. W. Smith and C. J. Stehman, *J. Polymer Sci.*, **C19, 7 (1967).**

[4] C. E. Sroog, I. *Polymer Sci.*, **C16**, 1191 (1967).

[5] M. L. Wallach, *Polymer Preprints*, **8**, 656 (1967).

[6] G. M. Bower and L. W. Frost, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3135 (1963).

[7] R. S. Irwin and W. Sweeny, *J. Polymer Sci.*, **C19**, 41 (1967).

[8] H. A. Vogel and C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961).

[9] V. V. Korshak and E. S. Krongauz, *Uspekhi Khim*, **33**, 1409 (1964).

[10] V. V. Korshak, M. M. Teplyakov and R. D. Fedorova, *Vysokomol. Soedineniya*, **B9**, 767 (1967).

[11] S. Litvak, *Appl. Polymer Symp.*, **3**, 279 (1966).

[12] B. Conciatori, E. C. Chenevey, T. C. Bohrer and A. E. Prince, *J. Polymer Sci.*, **C19**, 49, (1967).

[13] R. S. Irwin and W. Sweeny, *J. Polymer Sci.*, **C19**, 41 (1967).

In recent years several thermally stable copolymers have been synthesized, which are characterized structurally by an ordered sequence of amide and heterocycle units. [14-19]

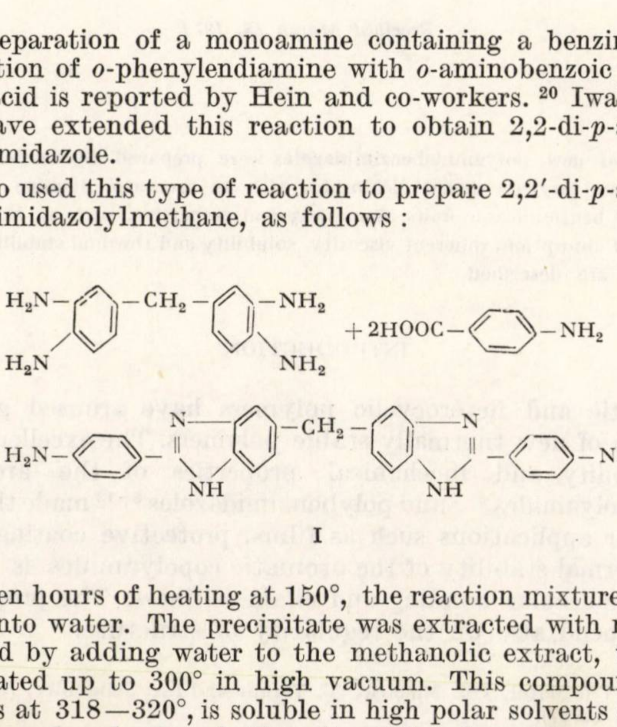
It is the purpose of this paper to describe the preparation and some properties of aliphatic and aromatic polyamidobenzimidazoles.

The ordered heterocycle-amide copolymers were obtained from symmetrical heterocycle-containing diamine and aliphatic and aromatic diacid dichlorides.

STARTING MATERIALS

The preparation of a monoamine containing a benzimidazole ring by condensation of *o*-phenylendiamine with *o*-aminobenzoic acid in polyphosphoric acid is reported by Hein and co-workers. [20] Iwakura and co-workers [14] have extended this reaction to obtain 2,2-di-*p*-aminophenyl-5,5-bis-benzimidazole.

We also used this type of reaction to prepare 2,2′-di-*p*-aminophenyl-5,5′-bis-benzimidazolylmethane, as follows :



I

After ten hours of heating at 150°, the reaction mixture precipitated by pouring into water. The precipitate was extracted with methanol and reprecipitated by adding water to the methanolic extract, then the product was heated up to 300° in high vacuum. This compound is yellow-brown, melts at 318—320°, is soluble in high polar solvents and very soluble in methanol and ethanol. The ultraviolet absorption maxima of this diamine are included in table 2.

---

[14] J. Iwakura, K. Uno, Y. Imai and M. Fukui, *Makromol. Chem.*, **77**, 41 (1965)

[15] J. Preston and W. B. Black, *J. Polymer. Sci.*, **B3**, 845 (1965).

[16] J. Preston and W. B. Black, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 267 (1965).

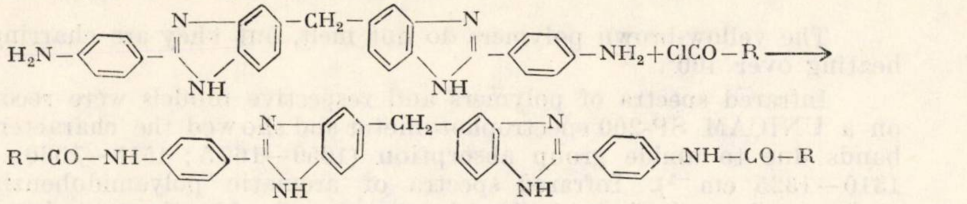
[17] J. Preston and W. B. Black, *J. Polymer Sci.*, **C 19**, 17 (1967).

[18] G. Rabilloud, B. Silliond and G. de Gaudemaris, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 926.

[19] H. E. Künzel, G. D. Wolf, F. Bentz, G. Blankenstein and G. E. Nischk *Makromol. Chem.*, **130**, 103 (1969).

[20] D. W. Hein, R. J. Alhein and J. J. Leavitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4427 (1957).

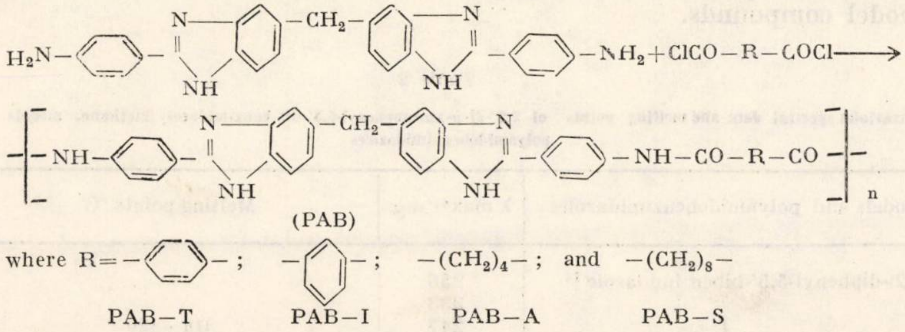
Two models were prepared by reaction of this diamine with acetyl and benzoyl chloride, as it is shown :



where $R=CH_3$ (M_1) and $R=C_6H_5$ (M_2)

POLYMER PREPARATION

Polyamidobenzimidazoles (PAB) were prepared by polycondensation at low temperature of benzimidazole-containing diamine and aliphatic or aromatic diacidichlorides, according to the following scheme :



We also prepared a model polyamide (P-M) from 4,4′-diaminodiphenylmethane and terephthaloyl dichloride. The polycondensation was carried out in dimethylacetamide in the presence of triethylamine and lithium chloride. Table 1 shows the preparation of polyamidobenzimidazoles by solution polycondensation.

Table 1

Preparation of polyamidobenzimidazoles[a)]

Polymers	Diamine (g) in 15 ml DMA[b)]	Diacid dichloride (g) in 5 ml DMA	ELEMENTAL ANALYSES					
			C		H		N	
			Calcd.	Found.	Calcd.	Found	Calcd.	Found
P−M	0.99	1.01	—	—	—	—	—	—
PAB−T	1.08	0.51	70.40	69.80	4.74	4.52	14.08	13.96
PAB−I	1.08	0.51	70.40	71.20	4.74	4.83	14.08	14.03
PAB−A	1.08	0.46	68.49	67.54	5.59	5.40	14.57	14.02
PAB−S	1.08	0.60	70.22	70.47	6.35	6.32	13.28	12.64

a) Triethylamine (1.5ml) and lithium chloride (50mg) were used.

b) DMA− Dimethylacetamide.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1419−1426 (1971).

POLYMER EVALUTION

The yellow-brown polymers do not melt, but they are charring on heating over 400°.

Infrared spectra of polymers and respective models were recorded on a UNICAM SP-200 spectrophotometer and showed the characteristic bands due to amide group absorption (1650–1675 ; 1515–1530 ; and 1310–1325 cm^{-1}). Infrared spectra of aromatic polyamidobenzimidazoles are shown in figure 1. Samples were examined by the potassium bromide pressed disk technique.

Aliphatic polyamidobenzimidazoles showed also the characteristic band at 2900–3050 cm^{-1} due to the stretching vibration of methylene groups (fig. 2).

Ultraviolet absorption spectra of polyamidobenzimidazoles and model compound (M_1) in concentrated sulfuric acid are given in table 2. Ultraviolet spectral data of polymers are very similar to those of the model compounds.

Table 2

Ultraviolet spectral data and melting points of 2,2′-di-*p*-aminophenyl-5,5′-bis-benzimidazolylmethane, models and polyamidobenzimidazoles

Models and polyamidobenzimidazoles	λ max[a)] mμ	Melting points °C
2,2′-diphenyl-5,5′-bibenzimidazole [14]	256 333	
I	247 314	318–320
M_1	250 321	>360
PAB–T	253 338	—
PAB–I	250 335	—
PAB–A	250 322	—
PAB–S	250 320	—

a) Concentrated sulfuric acid was used.

All polymers were soluble in concentrated sulfuric acid. In high polar solvents such as dimethylsulfoxide, dimethylformamide and N-methylpyrrolidone the polymers were soluble when heated.

The thermal stability of polymers was determined by thermogravimetric analysis (TGA), in air at a heating rate of 12°/min.

The TGA results are shown in figure 3 and table 3. The data indicate that aromatic polyamidobenzimidazoles are more stable thermally (they begin to decompose at about 350°–400°) than the aliphatic ones the decomposition begins at about 300–320°).

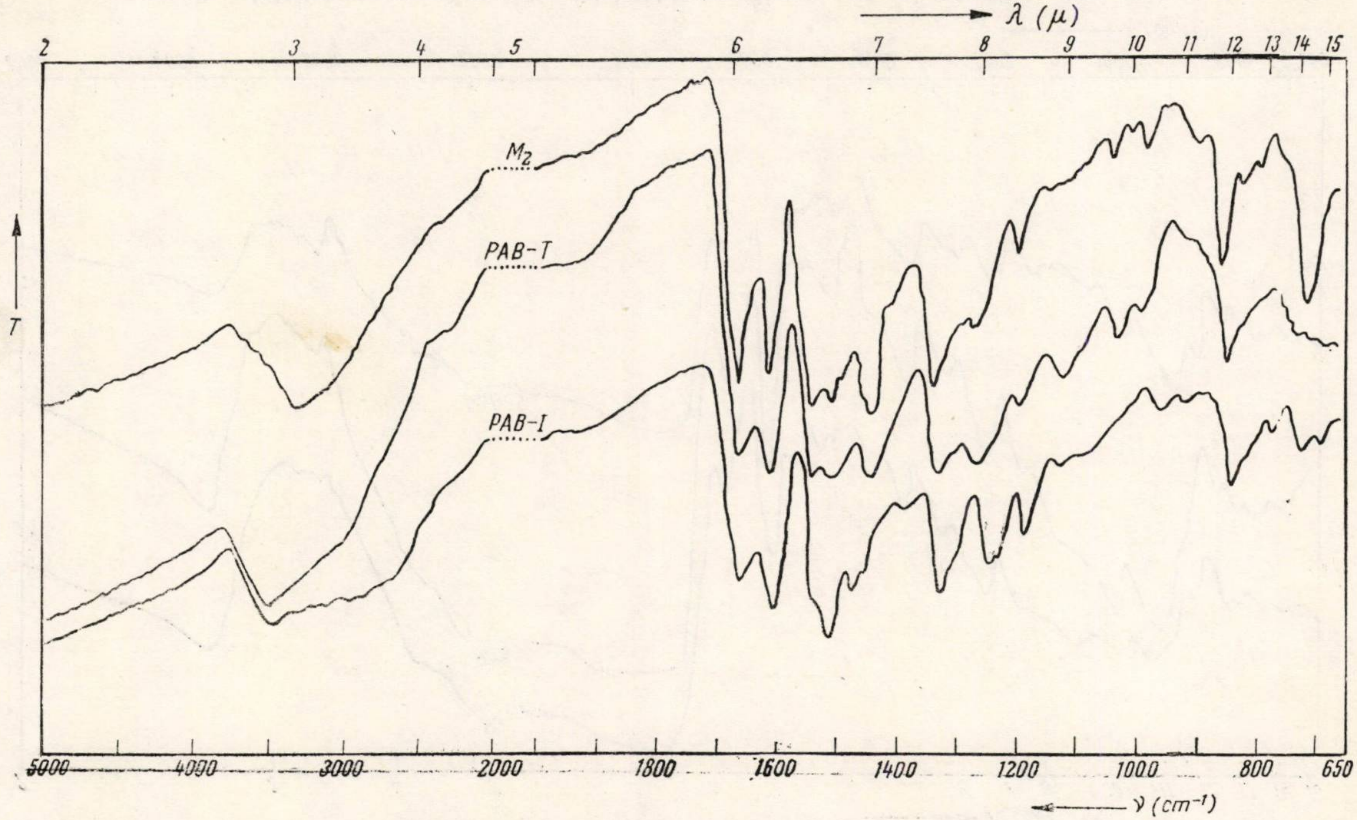


Fig. 1. – Infrared spectra of aromatic polyamidobenzimidazoles and the respective model. (M2)

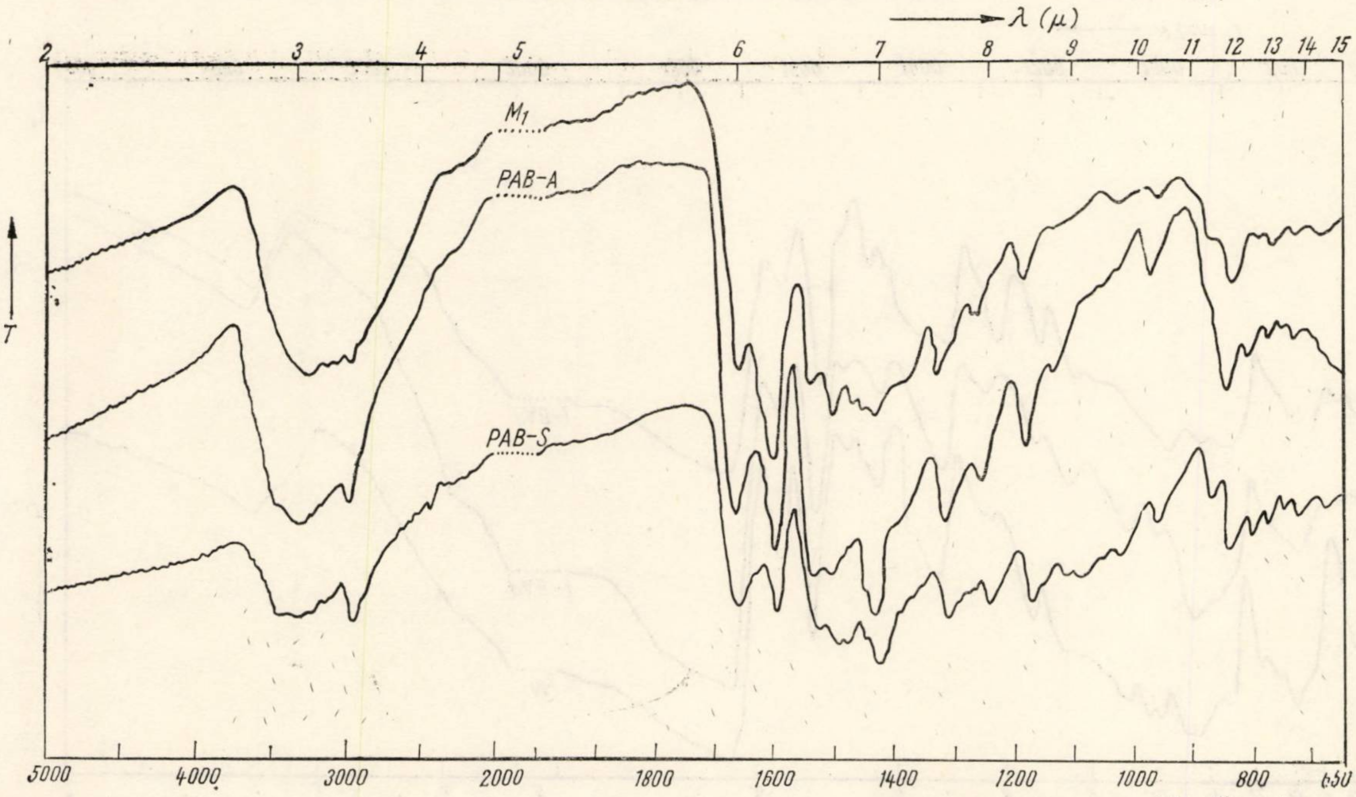


Fig. 2. — Infrared spectra of aliphatic polyamidobenzimidazoles and the respective model (M1)

The polyamidobenzimidazoles derived from terephthaloyl chloride are also more stable thermally than those obtained from isophthaloyl chloride.

It is known that polymers having *p*-phenylene links are generally more stable thermally than those having *m*-phenylene links due to the symmetrical and rigid character of the *p*-phenylene links.

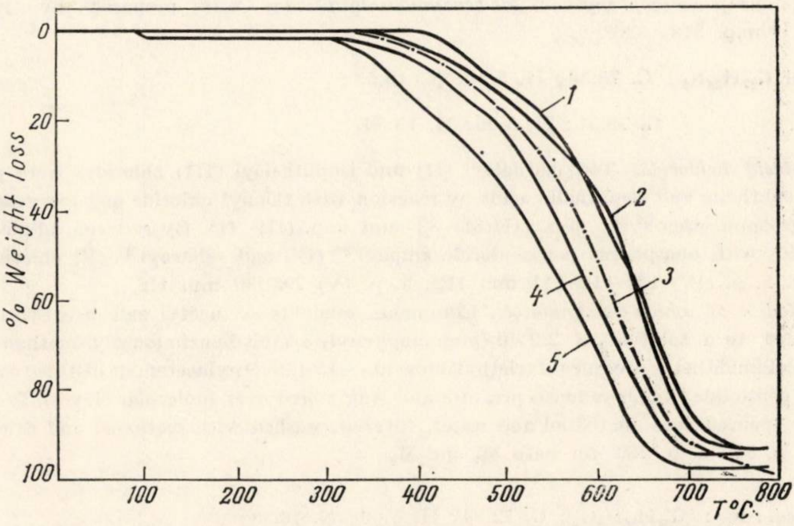


Fig. 3. — Thermogravimetric analysis curves of polymers:

1, PAB-T; *2*, PAB-I; *3*, P-M; *4*, PAB-S; *5*, PAB-A.

The thermal stability of the polyamide model (P-M) was higher than that of aliphatic polyamidobenzimidazoles and lower than that of the aromatic polyamidobenzimidazoles (Fig. 3). Table 3 shows inherent viscosity and thermal decomposition of polymers.

Table 3

Viscosity and thermal decomposition of polyamidobenzimidazoles

Polymers	η inh^{a)} 20°	Thermal decomposition ^{b)} (%)		
		400°	500°	600°
PAB–T	0.45	2.1	12.2	39.8
PAB–I	0.51	5.2	15.0	35.0
PAB–A	0.78	15.4	34.0	72.0
PAS–S	0.44	7.3	21.2	59.5

a) Inherent viscosity (η inh.) measurements were determined on a solution of 0.5g polymer dissolved in 100ml. N–methylpirrolidone

b) Samples were heated in air, the temperature being increased at a rate of 12° per min.

EXPERIMENTAL

Monomers, models compounds and polymers

3,3′, 4,4′-Tetraaminodiphenylmethane was prepared according to Meyer[21–23] by the condensation of o-nitroaniline with formaldehyde and by reduction of 3,3′-dinitro-4,4′-diaminodiphenylmethane with metallic tin and hydrochloric acid. It recrystallized from benzene, m.p. 137–138° (Lit.[23] m.p. 137–138°).

2,2′-bis (p-Aminophenyl)-5,5′,bis-benzimidazolylmethane was prepared by Iwakura's method,[14] m.p. 318–320°.

Calcd. for $C_{27}H_{22}N_6$: C, 75.35 ; H, 5.11 ; N, 19.53 ;

Found : C, 75.31 ; H, 5.06 ; N, 19.44.

Diacid dichlorides. Terephathaloyl (II) and isophthaloyl (III) chlorides were prepared from terephthalic and isophthalic acids by reaction with thionyl chloride and recrystallization from petroleum ether[24,25] m.p. (II) 81–83° and m.p. (III) 41°. By reacting adipic and sebacic acids with phosphorus pentachloride adipoyl[26] (IV) and sebacoyl[27] (V) chlorides were obtained, b. p. (IV) 125–128°/11 mm Hg; b. p. (V) 203°/30 mm Hg.

Models of amido-benzimidazole. Equimolar amounts of acetyl and benzoyl chlorides were added to a solution of 2,2′-di-(p-aminophenyl)-5,5′-bis-benzimidazolyl-methane in dimethylacetamide in the presence of triethylamine at –15° (dimethylacetamide distilled over phosphorous pentoxide, under reduced pressure and was stored over molecular sieves). The precipitate was poured into methanol and water, filtered, washed with methanol and dried under vacuum at 50° m. p. 360° for both M_1 and M_2.

M_1 : *Calcd.* : for : $C_{31}H_{26}N_6O_2$: C, 72.34 ; H, 5.09 ; N, 16.33 ;

Found : C, 72.02 ; H, 5.20 ; N, 16.08 ;

M_2 : *Calcd.* : for : $C_{41}H_{30}N_6O_2$: C, 77.08 ; H, 4.73 ; N, 13.16 ;

C, 76.88 ; H, 4,58 ; N, 13.06.

Polymers. All the polymers were prepared by solution polycondensation at low temperature. The polycondensation was carried out by disolving the diamine in dimethylacetamide (containing triethylamine and lithium chloride) and adding at once to the cooled solution (–15°) an equimolar quantity of diacid dichloride under stirring. After 30 min, the cooling bath was removed and the temperature of the solution was permitted to rise to 0° for 30 min and then to 25° for 1 hour. The mixture was poured into methanol and water. After filtering the precipitate, this was washed with methanol and dried. Aromatic polyamidobenzimidazoles were heated for 2 hrs at 300° while aliphatic polyamidobenzimidazoles were heated for 2 hrs at 250° under high vacuum. The elemental analyses (Tabl. 1) agreed with the calculated values for a dihydrate.

---

[21] J. Meyer and M. Rohmer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **33**, 252 (1900).
[22] J. Meyer and M. Rohmer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **35**, 255 (1900).
[23] J. Meyer and M. Rohmer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **30**, 257 (1897).
[24] F. Reindel and F. Siegel, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **56**, 1554 (1923).
[25] M. Meyer, *Monatsh.*, **22**, 436 (1901).
[26] M. L. Étais, *Ann. Chim. (France)*, **7**, 369 (1896).
[27] V. Auger, *Ann. Chim. (France)*, **6**, 361 (1891).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1427–1433 (1971)

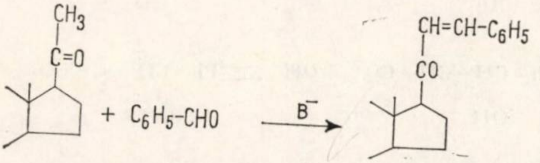
VALENCE-SHELL AND Π-ELECTRON SCF MO CALCULATIONS FOR THE ISOMERISM OF THE 21-BENZYLIDENE-20-OXO-PREGNANE DERIVATIVES

N. BODOR,[1,2] E. POP,[1*] and N. TRINAJSTIĆ[3]

Received December 26, 1970

Valence-shell and π-electron SCF MO calculations demonstrate that the 21-benzylidene-20-oxo-pregnane isomers resulted from the reaction between 20-oxo-pregnane derivatives and benzaldehyde are very probably *cis* and *trans* isomers. The calculations are supported by the available experimental evidences.

It is well known that a methyl or methylene group activated by a neighbouring carbonyl, reacts easily with aldehydes (preferentially with aromatic ones) in alkaline solution, yielding the corresponding α, β-unsaturated ketones (crotonic condensation). Thus, the reaction between benzaldehyde and 20-oxo-steroids takes place according to the following scheme:



Evidently, one should expect two isomers to be obtained in this reaction, due to the new double bond formed, but only a single reaction product was firstly reported from the reaction of 5α-pregnane-3β-ol-20-one with benzaldehyde[4]. However, it was later demonstrated[5] that, in fact two isomers were formed. They were obtained by a careful cromatographic separation of the acetylated reaction product. The two 21-benzylidene-5α-pregnane-3β-ol-20-one acetat isomers differ only in their

---

[*] To whom correspondence in connection with this paper should be addressed.

[1] Chemical-Pharmaceutical Research Institute, Cluj, str. Fabricii 126.

[2] Present address: Department of Chemistry, The University of Texas, Austin, Texas 78712.

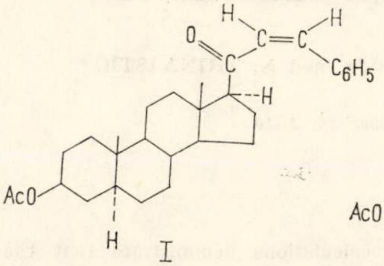
[3] "Rudjer Boskovic" Institute, Zagreb 171, Yugoslavia.

[4] R. E. Marker and E. L. Wittle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1329 (1939).

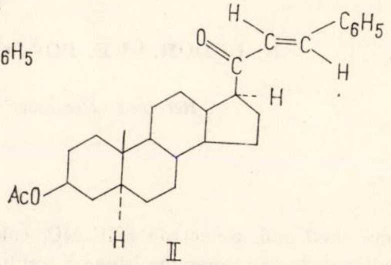
[5] B. Koechlin and T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 549 (1949).

m.p. and $[\alpha]_D$ values (207−9° (211− 14°); $[\alpha]_D$: + 75.5° (dioxane) and 150−2°; $[\alpha]_D$: + 56.5° (dioxane), respectively), their elementary analysis being the same. (We have also found no difference between their UV spectra).

It was assumed that these are *cis*- and *trans*-isomers (I) and (II)



I

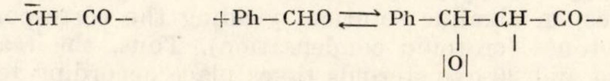


II

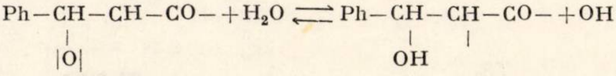
but there is still the possibility of a C-17 isomerism.

The general reaction mechanism[6] is the following :

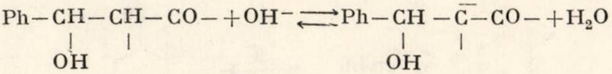
$$-CH_2-CO- \quad +OH^- \longrightarrow -\overline{CH}-CO-+H_2O \tag{1}$$



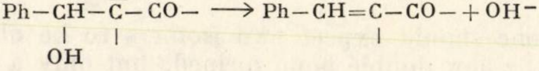
$$-\overline{C}H-CO- \quad +Ph-CHO \rightleftharpoons Ph-\underset{\underset{|\underline{O}|}{|}}{CH}-\underset{|}{CH}-CO- \tag{2}$$



$$Ph-\underset{\underset{|\underline{O}|}{|}}{CH}-\underset{|}{CH}-CO-+H_2O \rightleftharpoons Ph-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{|}{CH}-CO-+OH^- \tag{3}$$



$$Ph-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{|}{CH}-CO-+OH^- \rightleftharpoons Ph-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{|}{\overline{C}}-CO-+H_2O \tag{4}$$



$$Ph-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{|}{\overline{C}}-CO- \longrightarrow Ph-CH=\underset{|}{C}-CO-+OH^- \tag{5}$$

According to this mechanism, the conformation of C−17 cannot be affected, C-17 being not involved in any of the above steps.

The mechanism was applied in the case of 3-oxo-steroids,[7] where the last step is the rate-determining one. It was suggested[6] that where a methyl ketone is reacting, the rate-determining step for the formation of benzylidene ketone is not the elimination of OH^- (step 5), but the formation of the carbon-carbon bond (step 2).

---

[6] D. S. NOYCE and W. L. REED, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 624 (1959).
N. STILES, D. WOOLF and G. V. HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 628 (1959).

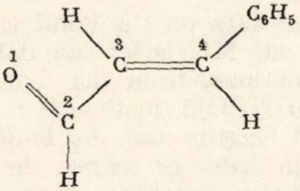
[7] D. H. R. BARTON, F. MCCAPRA, P. J. MAY and F. THUDIUM *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1297.

In order to establish the nature of the isomerism of the reaction studied, we have firstly reproduced Reichstein's synthesis.[5] The isomers separated by thin-layer cromatography were obtained in a ratio of 2 : 1 (the lower melting product is in higher amount).

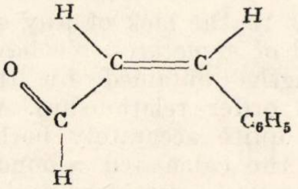
Taking into account that no experimental evidence was reported to clear out which of the assumed isomerism (*cis*, *trans* or on C-17) is true, a MO study on the possible structures was conducted in order to demonstrate the more probable *cis-trans* isomerism.

Although accurate all-valence electron MO calculations have been recently reported even for such huge molecules like steroids,[8] we thought that it would be meaningless to calculate the whole (I) and (II) structures, because we are particularly interested in the energy difference due to the isomerism in the side chain, a difference which cannot be affected by the constant steroid part; its energy must be the same with both isomers, due to the free rotation around the C-17 — C-20 bond; likewise the —CO—C=C — parts will have with both compounds the same and, obviously, the most stable conformation, determined by the interaction with the C-18 methyl group, irrespective of the remote phenyl group position.

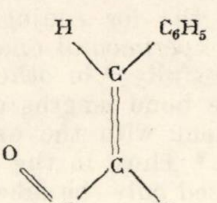
Consequently, we can use in our calculations the simplyfied models (III) and (IV), including also in both cases the possible (but very improbable, see the case of *cis*-1,3-butadiene) (IIIa) and (IV a) structures :



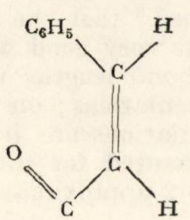
(III)
trans-transoid



(IV)
cis-transoid



(IIIa)
trans-cisoid



(IVa)
cis-cisoid

---

[8] N. Bodor and M. J. S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4270 (1970).

THEORETICAL PROCEDURE

Firstly, we carried out a π-electron calculation for the structures studied, by the most recent version [9] of a semiempirical SCF MO method of conjugated molecules, using the variable β approximation and including σ polarization.

On the other hand, the calculations were completed by the all-valence electron method in the framework of MINDO approximation, [10] using its latest version, MINDO/2 [11a] and the best parameter set. [11b] In order to establish the most stable conformations, we have used the method applied for the conformational analysis, [8] as well as the automatic one, recently developed, [12] based on the "simplex" method. [13]

RESULTS AND DISCUSSIONS

Our π-calculations led to the rather expected results, that the *trans*-isomer (III) is more stable than the *cis* one (IV), but only by ~1.7 kcal/mole. Evidently, we could not be satisfied only with this result, due to the small energy difference obtained (almost within the range of errors), and besides the rigid planar structures, which were necessarily used in our calculations, are certainly not the true ones. For this reason, we have extended our studies to the valence shell treatment too, in the framework of MINDO/2 method [11a,b] of the isomeric structures.

Due to the lack of any experimental data on the bond lengths of this kind of structures, we have used in our MINDO/2 calculations the bond lengths obtained by the π-calculations, from the bond length — bond order relationship. Although MINDO/2 method [11] is able to estimate quite accurately both the bond lengths and the bond angles, we used the calculated π-bond lengths, in order to reduce the calculations, because a complete optimization of the structures of this size, by minimizing the energy with respect to simultaneous variation in the lengths of all the bonds and in the bond angles, would need a huge amount of calculations, [8] which would be worthless in our case, because it was demonstrated [9] that the calculated bond lengths for conjugated molecules are in very good agreement with the experimental ones. The calculated π-bond lengths were also used successfully [14] in other MINDO/2-type calculations; on the other hand, the bond lengths obtained in our π-calculations are in very good agreement with the experimental values measured for analogous compounds. [9] Thus, in the framework of MINDO/2-approximations we have optimized only the dihedral angles

---

[9] M. J. S. Dewar and C. de Llano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 789 (1969).
M. J. S. Dewar and T. Morita, *ibid.*, **91**, 796 (1969).

[10] N. C. Baird and M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1262 (1969); *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 352 (1969).

[11] *a)* M. J. S. Dewar and E. Haselbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970).
b) N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. J. Harlet and E. Haselbach, *ibid.*, **92**, 3854 (1970).

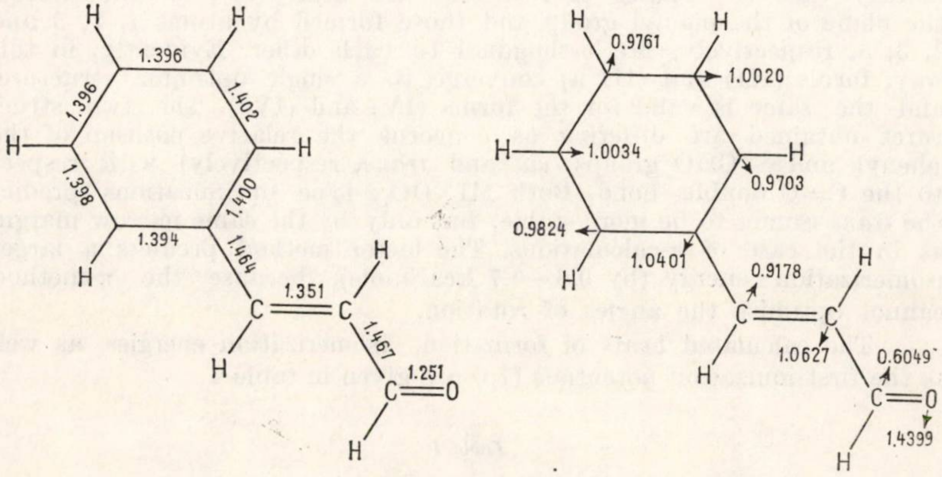
[12] A. Brown and M. J. S. Dewar, *I.A.C.S.* in print.

[13] I. A. Nelder and R. Mead, *Computer Journal*, **1**, 308 (1964).

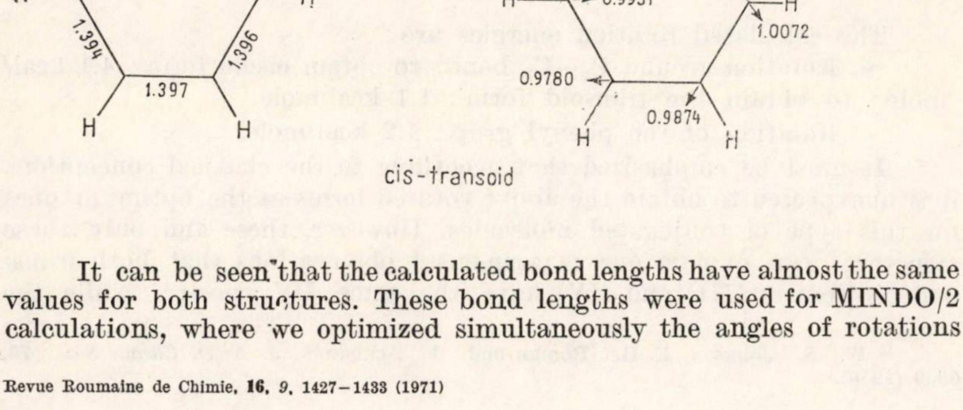
[14] M. J. S. Dewar, E. Haselbach and S. D. Worley, *Proc. Roy. Soc.* **A 315**, 431 (1970).

(rotation around the C_2-C_3 and C_4-C_5 single bonds) in order to evaluate the optimum geometries of the isomers studied.

The calculated π-bond legths (Å) for the *trans*-transoid (III) and *cis*-transoid (IV) structures together with the π-electron densities are shown below :


1.396
1.396
1.402
1.398
1.400
1.394
1.464
1.351
1.467
1.251
0.9761
1.0020
1.0034
0.9703
0.9824
1.0401
0.9178
1.0627
0.6049
1.4399
H
C
O

trans-transoid


1.351
1.464
1.466
1.251
1.401
1.400
1.396
1.394
1.396
1.397
0.9188
1.0056
1.4401
0.9790
1.0356
0.6050
0.9931
1.0072
0.9780
0.9874
H
C
O

cis-transoid

It can be seen that the calculated bond lengths have almost the same values for both structures. These bond lengths were used for MINDO/2 calculations, where we optimized simultaneously the angles of rotations around C_2-C_3 and C_4-C_5 bonds. We can assume that these rotations do not affect the bond lengths involved in them, they being "essential single and double bonds".

Both optimizing procedures used here (*1* : interpolating the minimum from the energies of a large number of configurations near the minimum,[8] and *2* : the "simplex" method[12]) led to the same result, namely that the angles of rotations are nearly 90°, in other words, the plane of the phenyl group and those formed by atoms 1, 2, 3 and 2, 3, 4, respectively, are orthogonal to each other. Evidently, in this way, forms (III) and (III a) converge to a single optimum structure, and the same is valid for the forms (IV) and (IVa). The two structures obtained are differing as concerns the relative position of the phenyl and —CHO groups (*cis* and *trans*, respectively) with respect to the C=C double bond. Both MINDO/2-type optimizations predict the *trans* isomer to be more stable, but only by the same narrow margin as in the case of π-calculations. The latter method predicts a larger isomerization energy (by 0.6—0.7 kcal/mole), because the π-method cannot optimize the angles of rotation.

The calculated heats of formation, isomerization energies, as well as the first ionization potentials (Ip) are given in table 1.

Table 1

Calculated heats of formation (ΔH_f^0), isomerisation energies (ΔH_f^0) and first ionization potentials.

Isomer	$\Delta H_f°$ (kcal/mole at 298°K)			$\Delta\Delta H_f°$ (kcal/mole)			First *IP* (eV)	
	π-method	MINDO/2		π-method	MINDO/2		π-method	MINDO/2
		interpolation	simplex		interpolation	simplex		
Trans (III)	1.86	5.02	4.84	1.75	1.11	1.01	9.34	9.24
Cis (IV)	0.11	3.91	3.83				9.57	9.51

The calculated rotation energies are :

— Rotation around C_2-C_3 bond, to obtain cisoid form : 4.1 kcal//mole ; to obtain the transoid form : 1.1 kcal/mole.

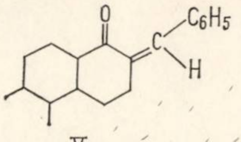
— Rotation of the phenyl grup : 1.2 kcal/mole.

It must be emphasized that according to the classical conceptions it is unexpected to obtain the above rotated forms as the optimum ones for this type of conjugated molecules. However, these and only these structures can explain our experimental observations that both *trans*- and *cis*-isomers (III) and (IV) have the same UV spectra, while the

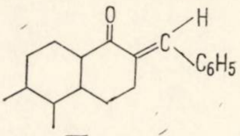
---

[15] W. S. JOHNSON, E. R. ROGIER and J. ACKERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 6339 (1956).

analogous, *but conformationally rigid* isomers (V) and (VI), have different ones [15] (both λ_{max} and E are differing).



V



VI

CONCLUSIONS

Both π-and all-valence electrons MO calculations demonstrate that it is energetically possible (and probable) to obtain *cis*- and *trans*-21-benzylidene isomers from the reaction of 20-oxo-pregnane derivatives with benzaldehyde, because the calculated energy differences between the resulting stable isomers are only of 1—1.5 kcal/mole, which difference *can be only smaller* between the corresponding forms in the transition state where the double bond is not yet formed; therefore, the non-bonded interactions which are producing the energy difference can be only weaker than in the final products. This conclusion is valid whether the 2 nd (formation of the C—C bond) or the 5th step (formation of C=C bond) is the rate-determining one. (Kinetic measurements have shown [6] that one of these steps is the rate-determining one, depending on the nature of the activated methylene group).

Consequently, the isomerism of the 21-benzylidene-20-oxo-pregnane derivatives is rather a *cis- trans* type than a conformational one on C-17.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1427—1433 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1435 – 1446 (1971)

CORRELATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF ORGANOSULPHUR COMPOUNDS: BOILING POINT, DENSITY AND REFRACTIVITY OF MERCAPTANS AND SULPHIDES

M. ARSHAD A. BEG and M. A. HASHMI

P.C.S.I.R. Laboratories, Karachi – 39, Pakistan

Received February 23, 1971

Correlation among the boiling points, density and refractivity have been established for the mercaptans and sulphides. The Me^2 values have been shown to be additive and this quantity compares favourably with the molecular refractivity. The Me^2 value for a methylene group is 10 while its Mn_D value is 20.5 units. The correlation of the boiling point, Me^2 and $\sqrt{M}/nD$ gives clearly separated classes of compounds in the order : branched chain $<$ normal chain $<$alkenyl$>$ aryl sulphides. This order being similar to the one noted for the phosphines, it is suggested that the alkenyl and aryl sulphides are associated, while the alkyl sulphides are normal compounds.

In our previous publications we have dealt with the correlation of the properties of organophosphines and it was found that the boiling points, density and refractivity were reasonably inter-related [1,2]. This paper intends to demonstrate the usefulness of the correlation parameters on the properties of sulphides and mercaptans. These compounds are different from the phosphines in having two pairs on the central atom. Bonding in divalent organosulphur compounds leaves two pairs of the unshared electrons in the 3s and 3p orbitals. Phosphines on the other hand have their lone pair on the 3s orbital and use the 2p orbital for bonding. The trend in the variation of the properties of the divalent sulphur compounds should, therefore, only be slightly different from the phosphines.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Many properties have been listed by Reid [3] and these have been taken directly for the present work. It might be seen from Table 1 and 2 that the density of the methyl mercaptans or dimethyl sulphide is higher

---

[1] M. A. A. Beg, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 15 (1967).
[2] M. A. A. Beg, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 503 (1969).

Table 1

Boiling Point Density and Refractivity of Mercaptans

S.NO.	Mercaptans	T_b	e	Me^2		n_D	Mn_D		$\sqrt{M}/n_D$	$K = \frac{Mn_D\ T_b}{M^3/^2}$	$K_D = nDM^{1/2}e^2$
				Observed	Calculated		Ob-served	Calculated			
1	Me−SH	278.96	0.85991	35.50	33.17						
2	Et−SH	307.7	0.83147	42.33	42.33	1.4270	88.47	88.45	5.518	55.63	7.670
3	Propyl−SH	330.5	0.83572	52.09	52.25	1.4351	109.1	109.00	6.072	55.97	8.738
4	Butyl-SH	371.0	0.83651	62.98	62.35	1.4401	129.6	129.6	6.587	56.32	9.561
5	Pentyl−SH	399.5	0.83750	72.95	72.35	1.4440	150.2	150.2	7.097	56.50	10.33
6	Hexyl−SH	424.5	0.83826	82.88	82.35	1.4473	170.8	170.8	7.5	56.49	11.04
7	Heptyl−SH	449.2	0.83891	92.90	72.30	1.4498	191.3	191.45	7.928	56.62	11.71
8	Octyl−SH	472.1	0.83956	102.90	102.90	1.4519	211.8	212.15	8.328	56.67	12.36
9	Nonyl−SH	493.2	0.84015	112.9	113.17	1.4537	232.5	232.45	8.701	56.63	12.97
10	i-Propyl−SH	325.9	0.80851	49.68	50.19	1.4223	108.1	108.4	6.128	53.01	8.104
11	s-Butyl−SH	357	0.82459	61.17	61.70	1.4338	128.9	129.4	6.622	47.51	9.241
12	s-Pentyl−SH	385.9	0.82815	71.32	71.70	1.4386	149.5	149.85	7.09	54.29	10.06
13	s-Hex−SH	411	0.83050	81.34	81.70	1.4426	170.2	168.75	7.526	54.56	10.80
14	s-Hept−SH	436.6	0.83114	91.20	91.70	1.4452	190.7	190.93	7.954	54.84	11.48
15	s-Oct−SH	459.4	0.83292	101.3	101.70	1.4481	211.4	211.7	8.344	54.99	12.14
16	s-Nonyl−SH	481.2	0.83384	111.2	111.70	1.4500	230.4	232.2	8.78	54.76	12.66

than those of the other membres of their group. The density of the symmetrical sulphides rises slowly while those of the unsymmetrical sulphides is intermediate between the two symmetrical sulphides. The branched chain alkyl sulphides have densities lower than their normal analogues and the alkenyl sulphides have much higher densities than the latter. The refractive indices for the mercaptans rise slowly and the branched chain alkyls have indices lower than their normal analogues; for the sulphides it rises slowly with the molecular weights. Here again the branched chain membres have lower and the alkenyls have higher refractivity than the normal alkyl sulphides. The trend in the boiling point is not so neat and it may be found that the symmetrical sulphides boil lower than the unsymmetrical ones while the branched chain compounds as also the alkenyl sulphides boil lower than their normal analogues.

Various attempts have been made to relate the boiling point with the sulphur content, number of carbon atoms and molecular weight but in each case a correlation is obtained only to a limited extent.[3] As pointed out earlier[1] the intermolecular forces which govern the macrophysical properties depend on more than one factor, the most important among them being packing, polarizability and the relative orientation in space of one molecule with respect to the other. Density gives the packing in a spherical shell of liquid while the refractivity gives the polarizability of the molecule and with the help of these two properties it is possible to explain the various differences among the different classes of compounds. Me^2 represents the cohesive energy and hence must closely approximate the packing in the liquid. Since boiling is a process which overcomes the cohesive forces, the two properties should be inter-related and Figs 1 and 2 do indicate such a relation.

A correlation of the boiling point in terms of the quantity Me^2 is presented in Figs 1 and 2 and it may be seen that the branched chain alkyl mercaptans as also the sulphides are clearly separated, and the normal chain compounds form the lower most line. The alkenyl sulphides have higher Me^2 values and form the upper line. Alkyl groups with a hain longer than five members lie farther than their lower analogues and thus seem to be related to the alkenyls.

CORRELATION OF Me^2 AND BOILING POINT

Alkyl Mercaptan $T_b - 2.629\ Me^2 + 196.4$

Alkyl Sulphide $T_b - 2.428\ Me^2 + 219.3$

Alkyl Alkenyl Sulphide $T_b - 3.152\ Me^2 + 96.5$

Association in any form will promote stronger cohesive forces. The central atom, sulphur, has two lone pairs which are capable of interacting with the π electrons. This interaction will result in association which will be responsible for higher boiling point and higher density.

---

[3] E. Emmet Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulphur", Chemical Publishing Co. INC. New York, N. Y. Vol. 1, 1958, p. 54–75; Vol. 2, 1960, p. 80–204.

Table 2

Boiling point density and refractivity of sulphides

No.	Sulphides	T_b	e	Me^2		nD	M_{nD}		$M^{3/2}/MnD$	$K = \frac{Mn_D \cdot T_b}{M^{3/2}}$	$KD = n_D M^{\frac{1}{2}} e^2$
				Observed	Calculated		Observed	Calculated			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1											
2	Me_2S	310.3	0.8483	44.64	44.64	1.4353	88.90	88.90	5.491	56.45	8.110
3	Me−SEt	339.6	0.8422	53.91	53.80	1.4403	109.4	109.35	6.055	55.98	8.904
4	Et−SEt	365.0	0.8363	62.95	62.95	1.4427	129.8	129.80	6.577	55.49	9.570
5	Me−S−Pr	368.6	0.8424	63.86	64.22	1.4442	129.9	129.90	6.571	55.99	9.721
6	Me−S−Bu	395.5	0.8427	73.86	73.82	1.4478	150.5	150.50	7.043	56.08	10.48
7	Et−S−Pr	391.5	0.8370	72.85	72.88	1.4461	150.4	150.35	7.051	55.46	10.33
8	Et−S−Bu	417.2	0.8376	82.77	82.98	1.4491	171.0	170.95	7.491	55.65	11.12
9	Pr−S−Pr	415.8	0.8377	82.81	82.98	1.4487	170.9	170.9	7.495	55.37	11.04
10	i−Pr_2−S	392.0	0.8166	78.68	78.68	1.4395	169.7	169	7.548	51.96	10.42
11	Bu−S−Bu	460.0	0.8402	103.0	103.0	1.4530	212.1	212.1	8.316	55.33	12.40
12	i−Bu_2S	442.0	0.8263	99.72	99.72	1.4469	211.2	211.2	8.352	52.91	11.93
13	s−Bu_2S	438.5	0.8348	101.7	101.7	1.4506	211.7	212	8.379	52.28	12.21
14	Pen_2 S	500.4	0.8409	123.0	123.0	1.4562	253.25	253.3	9.06	55.20	13.58
15	i-Pen_2S	489.0	0.8340	121.1	121.1	1.4527	252.6	253.3	9.085	53.83	13.30
16	Hex_2S	503.0	0.8411	143.0	143.0	1.4586	294.5	294.5	9.752	51.58	14.67
17	Hep_2S	571.0	0.8416	162.9	162.9	1.4605	335.8	335.8	10.384	55.01	15.68
18	Oct_2S	583.0	0.8447	184.1	184.1	1.4621	377.2	377.2	10.987	53.09	14.16
19	i−Pr−S−Me	357.8	0.8291	61.89	61.66	1.4392	129.5	129.5	6.592	54.16	9.387
20	i−Pr−S−Et	380.3	0.8246	70.73	70.82	1.4407	149.75	149.7	7.080	53.68	12.57
21	i−Pr−S−Pr	405.1	0.8269	80.71	80.74	1.4440	170.4	170.3	7.517	53.89	10.73
22	i−Bu−S−Me	385.5	0.8335	72.24	72.12	1.4433	150.1	150.05	7.061	54.53	10.22
22	i−Bu−S−Et	407.2	0.8306	81.41	81.20	1.4450	170.5	170.5	7.513	54.18	10.82
23	s−Bu−St	406.6	0.8353	82.35	82.33	1.4477	170.8	170.75	7.5	54.13	10.97
24	t−Bu−S−Me	372.0	0.8257	70.79	70.82	1.4402	149.7	149.70	7.08	52.54	9.997
25	t−Bu−SEt	382.0	0.8200	79.34	79.98	1.4416	170.0	170.15	7.535	50.67	10.52
26	s-$Octyl_2$ S	554	0.8382	181.2	181.2	—	—	234.76	—	—	—
27	Methyl− S pent	417	0.843	83.85	83.82	1.448	170.9	171.1	7.489	55.59	11.18
28	Propyl-S-i-pent	453	0.851	105.7	101.95	1.4495	211.5	211.75	8.3404	54.33	12.68
29	Isopropyl-S-pent	450	0.834	101.6	100.86	—	—	211.50	—	—	—
30	Me S-Octyl	360	—	—	114.37	1.4580	233.3	233.05	8.670	41.51	
31	Et-S-iso-pent	431	0.8349	92.04	92.03	1.4495	191.3	191.20	7.929	53.37	11.61

32	Et S-isopropyl	423	0.851	92.72	90.82	1.4527	191.7	149.15	7.902	53.46	11.19
33	Et-S-Heptyl	462	0.871	121.3	92.93	1.4518	232.1	232.8	8.718	53.01	
34	Pr-S-iso pent	453	0.851	105.7	101.95	1.4495	211.5	211.75	8.3404	54.33	9.682
35	Bu-S-iso-Butyl	390.451	0.8341	101.6	101.36	1.4499	219.0	211.65	8.054	48.40	12.68
36	Vinyl$_2$-S	356	0.9174	72.40	72.40	—	—	130.7	—	—	12.33
37	Allyl$_2$-S	411	0.8876	89.69	89.69	1.4895	169.7	169.7	7.171	49.66	—
38	Crotyl$_2$-S	459	0.9032	115.8	115.8	1.495	212.3	212.3	7.969	57.59	12.51
39	Me-S-Allyl	365.4	0.8767	67.63	671.65	1.4711	129.4	129.3	6.378	57.24	14.61
40	Me-S-Vinyl	342	0.9026	60.29	58.52	1.4845	109.8	109.8	5.803	58.60	13.35
41	Me-S-cyclohexenyl	428	0.960	118.0	118.0	1.4694	188.0	—	7.702	55.58	10.42
42	Et-S-Vinyl	364.5	0.873	89.15	68.08	1.4756	174.1	130.25	7.359	49.43	15.32
43	Et-S-Allyl	388	0.7554	87.94	76.33	—	—	149.75	—	—	12.21
44	Bu-S-Crotyl	459	0.8551	106.0	109.40	1.4703	213.3	212.2	8.185	56.08	—
45.	Ph-S-Me	460	1.053 (1.0576)	137.6	136.87	1.5835 (1.6832)	196.3	196.15	7.030	65.40	12.90
46	Ph-S-Et	473	1.024	205.3	146.03	1.5662	216.1	216.6	7.501	63.06	19.38
47	Ph-S-pr	488	0.9995	152.1	155.95	1.5571	236.7	237.8	7.917	61.63	19.30
48	Ph-S-i-Propyl	480	0.9855	147.6	153.89	1.5468	235.0	236.55	7.974	60.19	19.18
49	Ph-S-Butyl	410	0.9952	164.4	166.05	1.5463	256.6	257.75	8.332	49.20	18.58
50	Ph-S-i-Butyl	399	0.9803	159.5	164.41	1.5430	256.1	257.3	8.348	47.78	19.72
51	Ph-S-s-Butyl	377	—	159.1	165.40	1.5425	256.0	257.55	8.351	45.12	19.07
52	Ph-S-t-Butyl	373	0.9895	162.5	163.05	1.5335	254.5	256.95	8.4003	44.38	—
53	Ph-S-Pen	390	0.9714	169.8	176.05	1.5396	277.0	278.35	8.718	44.74	19.30
54	Ph-S-s-pentyl	366	0.9642	167.4	175.40	1.5357	276.4	276.4	8.737	41.89	19.50
55	Ph-S-i-pentyl	513	0.9681	168.7	175.10	1.5380	276.6	278.4	8.721	58.80	19.25
56	act. Pentyl-S-Ph	372	0.9783	172.2	172.2	1.5408	277.2	277.2	8.712	42.70	19.33
57	Ph-S-Diethylmethyl	380	0.9738	170.7	170.7	1.5385	276.9	276.9	8.721	43.56	19.79
58	Ph-S-s-pentyl	372	0.9794	172.7	172.7	1.5394	277.0	278.0	8.714	42.67	19.58
59	Ph-S-t-pentyl	364	0.9679	168.6	173.05	1.5351	276.4	276.4	8.737	41.65	19.84
60	Ph-S-s-Octyl	451	0.9900	217.6	205.15	1.5256	338.6	319.08	9.772	46.15	19.30
61	Ph-S-Decyl	443	0.9341	218.0	206.00	1.5213	380.2	381.1	10.394	42.62	22.28
62	Ph-S-Ph	565	1.1097	229.1	229.1	1.6312	303.4	303.4	8.360	67.57	20.97
63	Ph-S-cyclopentyl	412	1.0571	199.4	199.4	1.5740	280.2	280.2	8.472	48.61	27.34
64	Ph-S-cyclohexyl	399	1.0013	192.3	192.3	1.5663	300.7	300.7	8.849	45.10	23.47
65	Ph-S-vinyl	473	1.0386	146.4	150.75	1.5878	220.0	217.05	7.225	64.40	21.72
66	Ph-S-pentyl	488	1.0275	158.0	159.40	1.5760	236.4	236.55	7.770	62.81	19.94
67	Ph-S-Me pentyl	329	0.9876	160.0	169.99	1.5546	254.8	254.8	8.241	39.92	20.35
68	Ph-S-Crotyl	342	1.0045	165.3	172.45	1.5680	257.1	257.85	8.168	41.87	19.42
69	Benzyl-S-Me (PhcH$_2$SMe)	468	—	—	—	1.5550	214.6	214.6	7.554	61.94	20.23
70	Benzyl-S-i-Butyl (PhCH$_2$SCH$_2$CH.Me$_2$)	516	0,968	168,7	168,0	1,4912	268,4	275,75	8,997	57,35	18.75

Table 2 (continued)

No.	Sulphides	T_b	e	Me^2 Observed	Me^2 Calculated	nD	M_{nD} Observed	M_{nD} Calculated	$M^{3/2}MnD$	$K = \frac{M_{nD}Tb}{M^{3/2}}$	$KD = n_D M^{\frac{1}{2}} e^2$
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
71	Benzyl-S-cyclohexyl	435	1.0218	214.7	214.70	1.5564	230.6	319.15	9.223	47.17	23.27
72	*m*-Tolyl-A-Methyl	383	—	—	141.04	1.5736	217.1	214.6	7.467	51.29	—
73	*m*-Tolyl-S-Et	489	0.9947	150.2	150.2	1.5610	237.2	235.15	7.898	61.91	19.01
74	*p*-Tolyl-S-Me	377	1.026	145.2	145.2	1.573	217.1	217.1	7.467	50.48	19.44
75	*p*-Tolyl-S-Et	493	1.0016	152.3	154.36	1.5568	236.4	237.65	7.923	62.36	19.22
76	Tolyl-S-Bu	522	0.9615	166.3	174.38	1.5408	277.2	279.80	10.07	48.95	19.11
77	*m*-Ethyl-phenyl-S--methyl	501	1.0253	159.7	159.7	1.57083	238.6	238.6	7.852	63.80	20.35
78	*p*-Ethyl phenyl-S--methyl	485	1.007	154.0	154.0	1.5263	237.6	237.65	8.079	60.02	19.07
79	*p*-Tolyl-S-pentyl	396	1.0044	165.3	167.73	1.5711	257.6	257.6	8.151	48.59	20.27
80	*p*-Vinyl-phenyl-S-Methyl.	365	1.0384	161.5	159.08	1.6186	242.7	238.1	7.570	47.02	21.34

Association may also be induced through inter-penetration. Hence the longer the chain, the more are the chances of one molecule penetrating

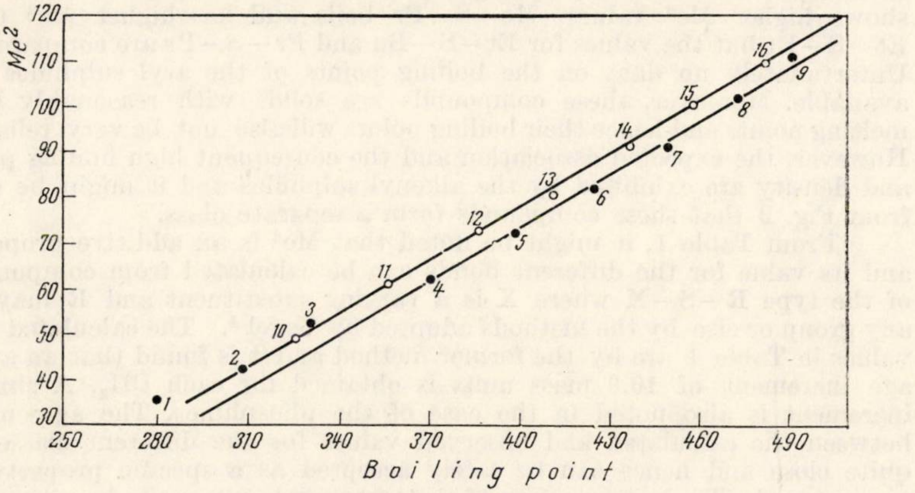


Fig. 1. — Correlation of boiling point with Me² of mercaptans:
⊙ branched alkyl mercaptans; ● normal alkyl mercaptans.

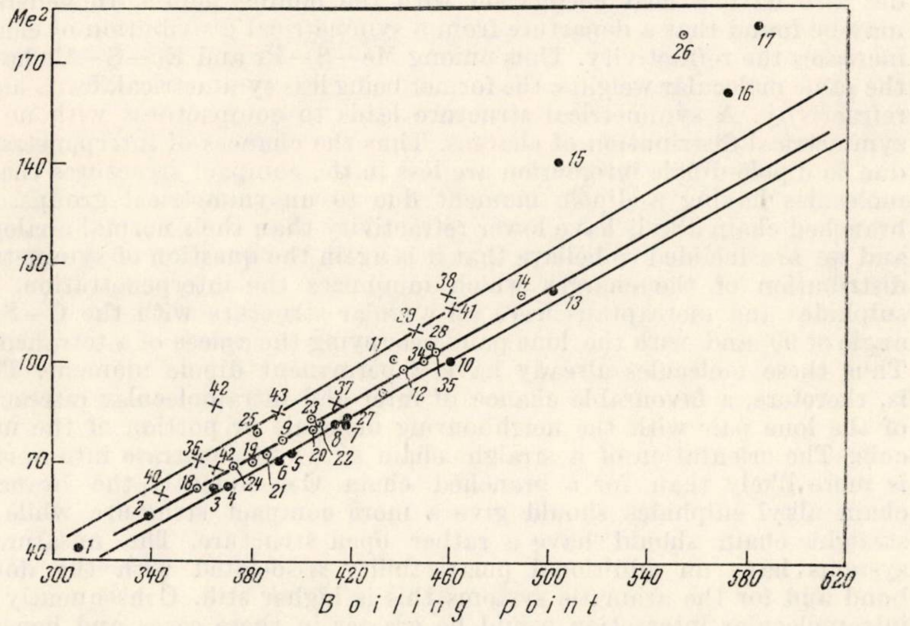


Fig. 2 — Correlation of boiling point with Me² of sulphides:
● n alkyl sulphides; ⊙ branched chain alkyl sulphides; × alkenyl sulphides.

into the other. The branched chain molecules will thus behave as normal liquids and the straight chain compounds will be associated. Thus it may be found that even a n-propyl group is capable of interpenetration and shows higher Me^2 values. Me—S—Pr boils and has higher Me^2 than Et—S—Et but the values for Et—S—Bu and Pr—S—Pr are comparable. Unfortunately no data on the boiling points of the aryl sulphides are available. Moreover, these compounds are solids with reasonably high melting points and hence their boiling points will also not be very reliable. However, the expected association and the consequent high boiling point and density are exhibited by the alkenyl sulphides and it might be seen from Fig. 2 that these compounds form a separate class.

From Table 1, it might be noted that Me^2 is an additive property and its value for the different bonds can be calculated from compounds of the type R—S—X where X is a varying substituent and R may be any group or else by the methods adopted by Vogel [4]. The calculated Me^2 values in Table 1 are by the former method and it is found that an average increment of 10.0 mass units is obtained for each CH_2. A similar increment is also noted in the case of the phosphines. The agreement between the calculated and observed values for the different classes is quite close and hence can be safely accepted as a specific property of a compound. The boiling points of the compounds can easily be estimated using the equation $T_b = K_b Me^2$ where K_b is an adjustable parameter dependent on a particular class of compounds.

We note that the refractive indices of the mercaptans and the sulphides also have a neat correlation with the boiling points. In general it may be found that a departure from a symmetrical distribution of charges increases the refractivity. Thus among Me—S—Pr and Et—S—Et having the same molecular weights, the former being less symmetrical, has a higher refractivity. A symmetrical structure leads to compactness with no unsymmetrical distribution of charges. Thus the chances of interpenetration due to dipole-dipole interaction are less in the compact structures than in molecules having a dipole moment due to unsymmetrical groups. The branched chain alkyls have lower refractivity than their normal analogues and we are inclided to believe that it is again the question of symmetrical distribution of the charges which minimizes the interpenetration. The sulphides and mercaptans have an angular structure with the C—S—X angle of 90° and with the lone pairs occupying the apices of a tetrahedron. Thus these molecules already have a permanent dipole moment. There is, therefore, a favourable chance of inter and intramolecular interaction of the lone pair with the neighbouring molecule or portion of the molecule. The orientation of a straight chain so as to penetrate into another is more likely than for a branched chain. Consequently the branched chain alkyl sulphides should give a more compact structure while the straight chain should have a rather open structure. The unsaturated systems have an additional polarizability associated with the double bond and for the aromatic systems this is higher still. Consequently the intramolecular interaction would be greater in these cases and hence in the light of the above arguments the refractivity of the alkenyl and

---

[4] A. I. VOGEL, W. I. CRESSWELL, G. H. JEFFERY and J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 531.

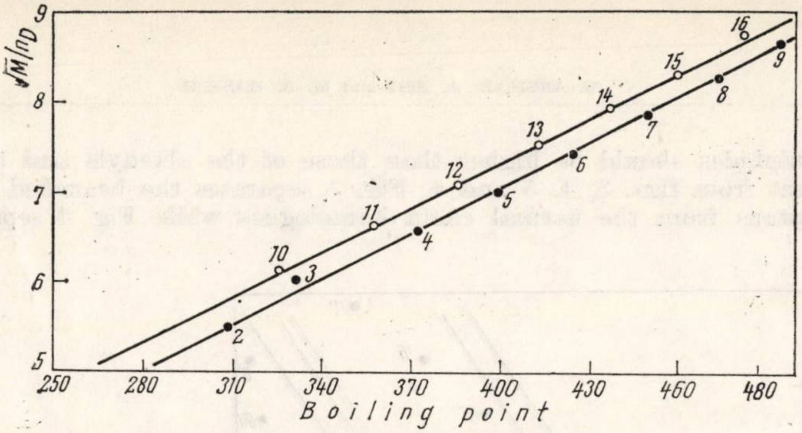


Fig. 3 — Correlation of boiling points with $\sqrt{M}/n_D$ of mercaptans:
● normal alkyl mercaptans; ⊙ branched chain alkyl mercaptans.

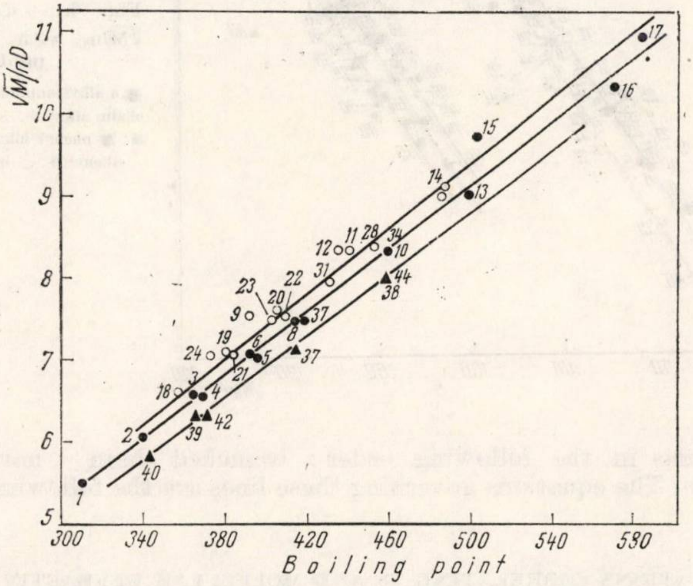


Fig. 4. — Correlation of boiling points with $\sqrt{M}/n_D$ of mercaptans:
● normal alkyl sulphides; ⊙ branched chain alkyl sulphides; ▲ alkyl alkenyl sulphides.

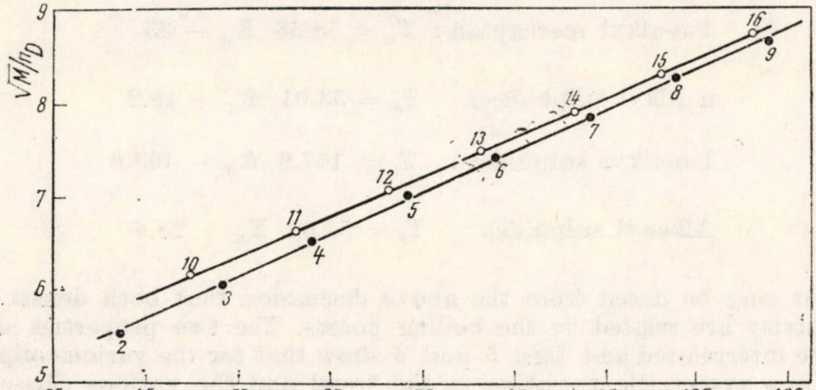


Fig. 5. — Correlation of $\sqrt{M}/n_D$ with Me^2 of mercaptans:
● normal alkyl mercaptans; ⊙ branched chain alkyl mercaptans.

aryl sulphides should be higher than those of the alkenyls and this is apparent from figs. 3, 4, 5 and 6. Fig. 3 separates the branched chain mercaptans from the normal chain homologues while Fig. 4 separates the sulphides in the following order: branched chain < normal chain < alkenyls. The equations governing these lines are the following:

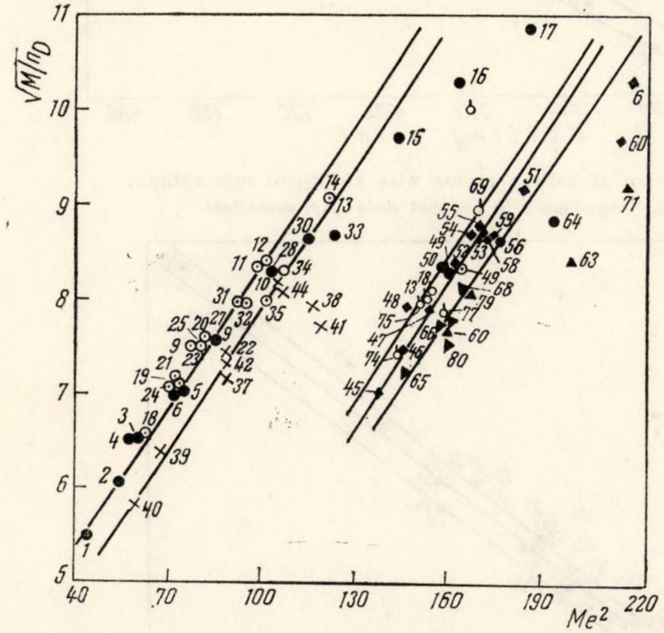


Fig. 6. — Correlation of $\sqrt{M}/n_D$ with Me^2 of sulphides:

● n alkyl sulphides; ⊙ branched chain alkyl S; × alkyl alkenyl S; ■ phenyl alkyl S; ▲ phenyl alkenyl S; ό benzyl alkyl S.

EQUATIONS CORRELATING Tb AND MOLECULAR REFRACTIVITY

n-Alkyl mercaptan: $T_b = 101.4\ R_M - 382.6$

Iso-alkyl mercaptan: $T_b = 58.56\ R_M - 33$

n-Alkyl sulphides: $T_b = 53.01\ R_M + 19.2$

Iso-alkyl sulphides: $T_b = 107.9\ R_M - 403.6$

Alkenyl sulphides: $T_b = 54.01\ R_M + 28.6$

It may be noted from the above discussion that both density and refractivity are related to the boiling points. The two properties should then be interrelated and figs. 5 and 6 show that for the various sulphides there is a systematic variation in the trend and the various classes are adequately separated from one another. We find that for the sulphides the refractivity is related to the density in the following manner :

$$Tb = K_b\, M\mathrm{e}^2$$

$$Tb = \frac{K_R\, M^{1/2}}{n_D}$$

$$\text{hence } K_b\, \mathrm{Me}^2 = K_R\, M^{1/2}$$

$$\text{or } K_D = n_D\, \mathrm{M}^{1/2}\, \mathrm{e}^2$$

Tables 1 and 2 and Fig 5 support this relation and we find that for each class we have the following equations for the linear relationship.

EQUATION CORREALTING Me^2 AND MOLECULAR REFRACTIVITY

Alkyl sulphides : $\mathrm{Me}^2 = 19-68\ R_M - 65.35$

Alkyl alken sulphide : $\mathrm{Me}^2 = 19.10\ R_M - 51$

Alkyl phenyl sulphide : $\mathrm{Me}^2 = 18.17\ R_M + 9.9$

Alkenyl phenyl sulphide : $\mathrm{Me}^2 = 2.04\ R_M + 1.6$

Benzyl alkyl sulphide : $\mathrm{Me}^2 = 16.51\ R_M + 17.5$

Tables 1 and 2 also list the Mn_D values and from these it may be found that there is an increase of 20.5 units per CH_2 group and the molar refractivity for the various groups are listed in Table 3. It might be observed, that the Me^2 and Mn_D values for the normal alkyl compounds are in a 1 : 2 ratio which is gradually reduced in the case of alkenyl and aryl groups. This further supports our suggestion than the alkyl sulphides and mercaptans are normal compounds while the alkenyl and aryls are associated.

The equations correlating the refractivity and Me^2 values also have an interesting feature in that the K_D values seem to be characteristic of a class. The alkyl sulphides and mercaptans have K_D values of the order of 8−12 while the alkenyl-alkyl sulphides have 12−15 and the aryl-alkyl sulphides and aryl-alkenyl sulphides 19−20 units. The alkyl sulphides are widely separated from the aryl sulphides and among the alkyl sulphides the normal chain compounds occupies the upper line and the branched chain homologues from the lower line. The aryl sulphides are well separated but it is difficult to draw any distinct correlation among these. A relation of this type i.e. between refractivity and density is often needed since in many cases it is difficult to obtain the boiling point.

Table 3

Calculated parameters for various Bonds

Bond	Me^2	Mn_D
S-H	10.85	23.55
$S\text{-}CH_2$	10.0	20.5
S-methyl	22.32	44.45
S-ethyl	31.48	64.9
S-propyl	41.40	85.45
S-isopropyl	39.34	84.85
S. butyl	51.50	106.05
S-isobuty l	49.80	105.60
S-sec. butyl	50.85	105.85
S-t. butyl	48.5	105.25
S-pentyl	61.50	126.65
S-isopenyl	60.55	126.30
S-sec. pentyl	60.85	124.70
S-hexyl	71.50	147.25
S-heptyl	61.45	167.90
S-octyl	92.05	188.60
S-nonyl	81.45	208.90
S-sec. octyl	90.60	167.38
A-vinyl	36.20	65.35
S-pentyl	44.85	84.85
S-crotyl	57.9	106.15
S. phenyl	114.55	151.7
S-benzyl	118.90	170.15
S-tolyl	122.88	172.75

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 9, 1447-1462 (1971)

NUCLEOPHILE SUBSTITUTIONEN AN s-TRIAZINEN. IV[1] (VIII IN DER NEUEN SERIE ÜBER s-TRIAZINE)

STATISCHE UND DYNAMISCHE ÜBERTRAGUNG DER ELEKTRONISCHEN UND STERISCHEN SUBSTITUENTEN-EFFEKTE VOM ARYL- ZUM s-TRIAZINKERN IN DEN IR-SPEKTREN, BZW. BEI DER VON PYRIDIN KATALYSIERTEN HYDROLYSE EINES CHLORATOMS IN DEN 2,4-DICHLOR-6-ARYLAMINO-s-TRIAZINEN

R. BACALOGLU, ELVINE FLIEGL und G. OSTROGOVICH

Aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule „Traian Vuia"
Timişoara, Str. Boçşa 6

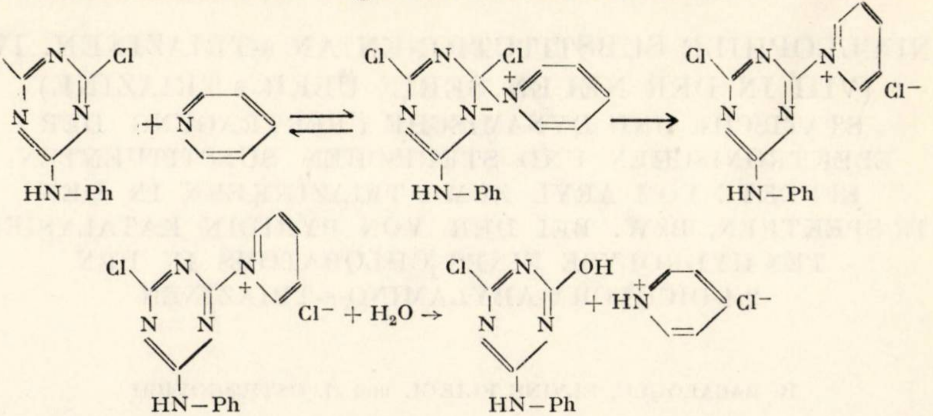
Eingegangen am 2. April 1971

Die elektronischen Effekte, die vom Aryl- zum s-Triazinkern statisch übertragen werden, sind wie aus den Infrarotspektren hervorgeht relativ wenig wichtig. Das Elektronenpaar des exocyklischen Stickstoffatoms ist wesentlich mehr mit dem s-Triazin- als mit dem Arylring konjugiert. Die Moleküle haben sogar dann eine ebene Konfiguration, wenn in *ortho*-Stellung wenig umfangreiche Substituenten (CH_3, Cl, NO_2) sind, so daß keine sekundären sterischen Effekte erscheinen. Die *o*-Substituenten können die Verflechtung der exocyklischen N-H-Gruppe in zwischenmolekulare Protonbindungen mit den endocyklischen Stickstoffatomen und somit die molekulare Assoziation verhindern. Die elektronischen Effekte der Substituenten des Arylrings werden aber im Moment des Übergangszustandes bei der Substitution eines Chloratoms des s-Triazinkerns bedeutend, wie aus der Kinetik der von Pyridin katalysierten Hydrolyse dieses Atoms bei den untersuchten Verbindungen hervorgeht. Dem obigen Effekt entsprechend verringern die *o*-Substituenten, in Lösungsmitteln die fähig sind mit dem Substrat Protonbindungen zu bilden, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verhindern der Solvatation der endozyklischen Stickstoffatome.

In einer unserer vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe[2] wurde gezeigt, daß die von tertiären Aminen katalysierte Hydrolyse eines Chloratoms von 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazin über das Zwischenprodukt der Amidiniumsalze nach folgendem Schema verläuft:

---

[1] III. G. Ostrogovich, E. Fliegl und R. Bacaloglu, *Tetrahedron*, im Druck.
[2] II. G. Ostrogovich, E. Fliegl und R. Bacaloglu, *Tetrahedron*, **27**, 2885 (1971)

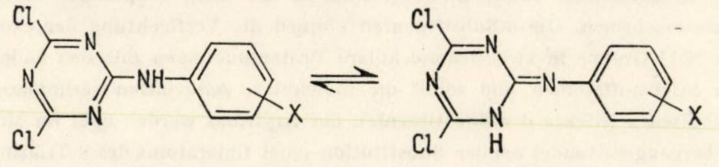


Die langsame Stufe des Prozesses ist der nucleophile Angriff des tertiären Amins am s-Triazinkern.

Es ist allgemein bekannt, daß die elektromeren Substituenteneffekte die Reaktivität des Azinkerns beeinflussen. [3–4] Wie dieser Einfluß sich bei obiger Reaktion durch verschiedene Substituenten am Arylkern auf die Reaktivität des Triazinsystems auswirkt, wollen wir in dieser Arbeit feststellen. Da die Substituenten des Arylrings auch die tautomere Struktur der 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazine ändern könnten, wurde das kinetische Studium durch jenes der IR-Spektren vervollständigt.

ULTRAROTSPEKTREN UND STRUKTUR DER 2,4-DICHLOR-6-ARYL-AMINO-s-TRIAZINE. STATISCHE SUBSTITUENTENEFFEKTE

Die 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazine können durch folgende zwei tautomere Strukturen wiedergegeben werden:



Diese müssen sich hinsichtlich der Art und Weise, bzw. des Maßes der Übertragung der elektronischen Effekte vom Arylkern zu dem ans Chloratom gebundenen Kohlenstoff wesentlich unterscheiden. So ist bei der Aminstruktur keine ausgedehnte gewöhnliche ($\pi-\pi$) Konjugation möglich, so daß der gegenseitige Einfluß des arenischen und des heteroarenischen Kerns nur dank ihrer Konkurrenz für die p-π-Konjugation mit dem Elektronenpaar des dazwischen stehenden Stickstoffatoms stattfinden kann, während bei der Iminstruktur die Möglichkeit einer über das ganze System ausgedehnten Konjugation besteht.

---

[3] G. Illuminati, „Nucleophilic Heteroaromatic Substitution in „Advances in Heterocyclic Chemistry", Ed. A. R. Katritzky, Bd. 3, Academic Press, New York, 1964, S. 285.

[4] R. Bacaloglu, *Studii și Cercetări de Chim. Acad.*, im Druck, 1971.

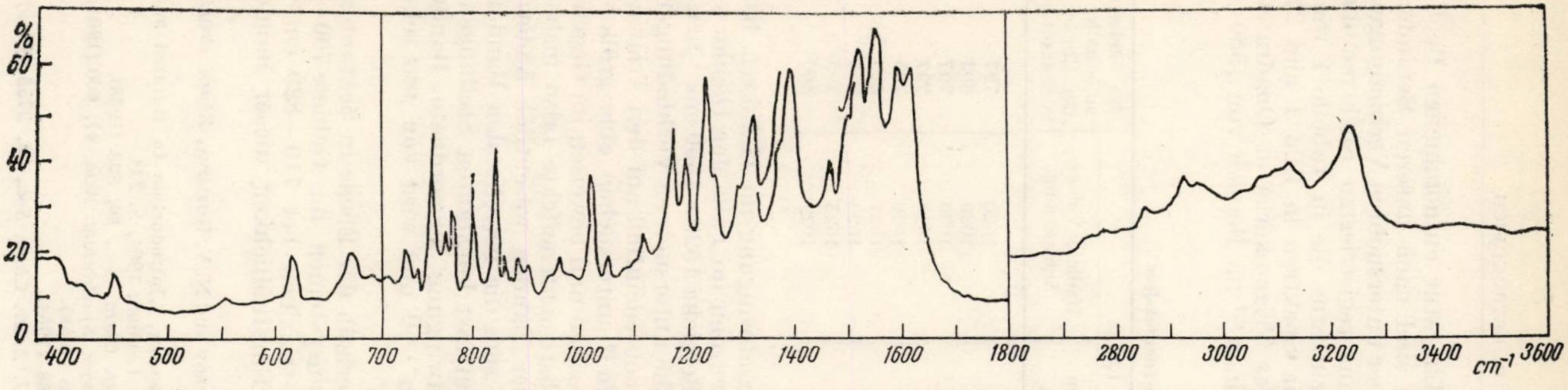


Abb. 1. — Ultrarotspektrum von 2,4-Dichlor-6-(2′-methyphenylamino)s-triazin in Nujol-(400–2000 cm^{-1}) und Hexachlorbutadien-suspension (1200–1700 cm^{-1} und 2000–4000 cm^{-1}).

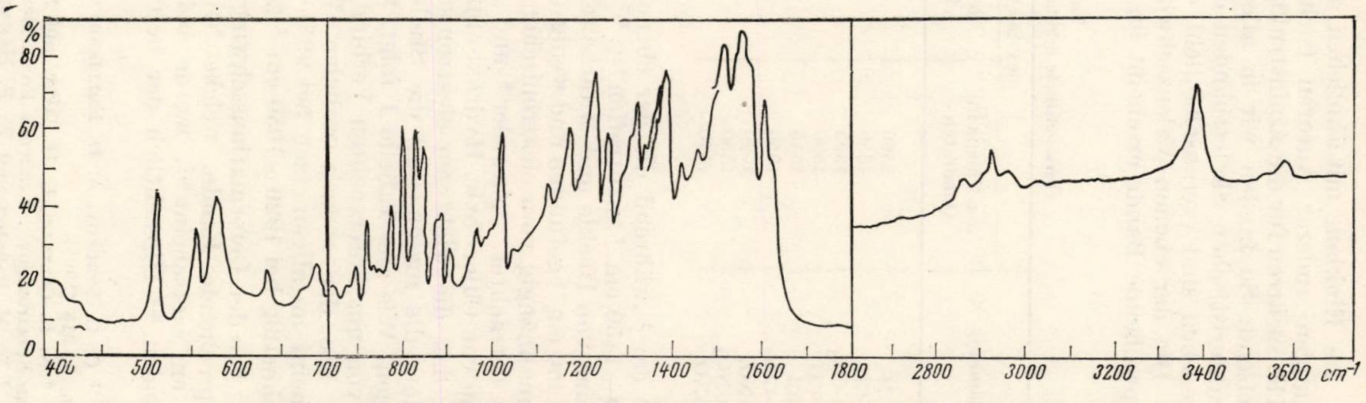


Abb. 2. — Ultrarotspektrum von 2,4-Dichlor-6 (4′-methylphenylamino)-s-triazin in Nujol (400–2000 cm^{-1}) und Hexachlorbutadien-suspension (1200–1700 cm^{-1} und 2000–4000 cm^{-1}).

Im Einklang mit ähnlichen aus der Literatur entnommenen Beobachtungen anderer Autoren (siehe z.B. [5]) sind nach unseren Befunden die IR-Spektren für die Aminstruktur der hier untersuchten Verbindungen beweisend. So fanden wir in allen von uns registrierten Spektren die charakteristischen Skelettbanden des Triazinkerns die in Tabelle 1 wiedergegeben sind (veranschaulicht durch die Spektren in Bild 1 und 2).

Die der ebenen Valenzschwingung des Triazinkerns in Quadraten entsprechende Bande erscheint im allgemeinen [6,7] im Bereich von 1550—1600 cm^{-1} ,während die der ebenen Valenzschwingung im Halbkreis bei 1350—1450 cm^{-1} anzutreffen ist. [6,7] Diese wurden im Falle der Dichlor-s-triazine von Heckle und Mitarbeitern [8] im Bereiche 1520—1560 cm^{-1} bzw. bei 1450 cm^{-1} gefunden und wenigstens für die untersuchten Verbindungen als unabhängig vom elektronischen Substituenteneinfluß auf den Triazinkern betrachtet. Schroeder [9] und Takimoto [10] untersuchen eine größere Reihe von Chlor- bzw. Hydroxi-amino-s-triazinen und beweisen im Gegensatz, daß die wichtigen elektronischen Substituenteneffekte (also insbesondere die mesomeren) die Stellung dieser Banden wesentlich ändern können. Wie aus Tabelle 1 folgt, befinden sich die betreffenden Banden der von uns untersuchten Verbindungen auf fast konstanten Stellungen.

Tabelle 1

Charakteristische Schwingungen des s-Triazinskeletts

Verbindung X	des Skeletts in der Ebene			des Skeletts außerhalb der Ebene in Sextanten
	der Valenz in Quadraten	der Valenz im Halbkreis	Radiale Valenz-Schwingung	
H	1560	1405	1020	797
o-CH_3	1550	1395	1020	802
m-CH_3	1555	1395	1030	797
p-CH_3	1550	1390	1020	797
o-Cl	1555	1380	1020	795
p-Cl	1550	1395	1021	800
o-NO_2	1540	1380	1020	798
m-NO_2	1550	1400	1025	795
p-NO_2	1540	1380	1020	800

Die der ebenen radialen Valenzschwingung zugeordnete Bande erscheint im allgemeinen bei 995—1050 cm^{-1} [5,11] und wird von uns sehr gleichmäßig bei 1020—1030 cm^{-1} gefunden.

Die der Deformationsschwingung außerhalb der Ebene in Sextanten entsprechende Bande, welche bei s-Triazinsystemen im Gebiete 700—850 cm^{-1} erscheint [6,7], wurde bei Chlor-s-triazinen bei 710—820 cm^{-1} gefunden. [8,9] Hinsichtlich der besonderen Empfindlichkeit dieser Bande gegen die auf das s-Triazinsystem ausgeübten elektronischen Effekte scheint Meinungseinstimmigkeit zu bestehen. Im Falle unserer Verbindungen bleibt sie jedoch unverändert (795–802 cm^{-1}) und führt zur Gewißheit, daß es auch den stärksten elektronischen Effekten, die von Substituenten am Arylkern ausgeübt werden könnten, statisch nicht gelingt sich bis zum Triazinkern fortzupflanzen.

---

[5] O. G. Strukov, A. D. Emelianova, S. S. Dubov und N. V. Kozlova, *Zhurn. strukt. Khim.*, **6**, 218 (1965).

[6] N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York — London, 1964, S. 234.

[7] W. M. Padgett und W. F. Hammer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 803 (1968).

[8] W. A. Heckle, H. A. Orley und J. M. Talbert, *Spectrochim. Acta*, **17**, 600 (1961).

[9] H. Schroeder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5658 (1959).

[10] M. Takimoto, *Nippon Kagaku Zasshi*, **85**, 168 (1964).

[11] H. Reimschnessel und N. T. Mc Devitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3756 (1960).

Ein zusätzlicher Beweis für die Aminstruktur der untersuchten Verbindungen ist das Fehlen wichtiger Spektralbanden im Bereiche 1630–1700 cm^{-1}, die charakteristisch für endo- oder exocyklische $-C{=}N-$ Doppelbindungen heterocyklischer Systeme ohne aromatischem Charakter sind.[10,12,13]

Tabelle 2

Charakteristische Schwingungen der an den s-Triazin- und Arylring gebundenen Gruppen

	An den Triazinring gebundene Gruppen		An den Arylring gebundene Gruppen			NH Valenzschwingung	
Verbindung	C-Cl asymmetrische Valenzschwingung	C-N Valenzschwingung	C-N Valenzschwingung	NO_2		Im Kristall (in Einklang mit[5])	in Lösung $CHCl_3$ [5]
				asymm.	symm.		
H	875	1320	1250	—	—	3370	3406
o-CH_3	842	1320	1235	—	—	3240	3409
m-CH_3	855	1315	1240	—	—	3295	3409*)
p-CH_3	842	1320	1225	—	—	3380	3407
o-Cl	875	1320	1260	—	—	3390	3384
m-Cl	880	1310	1260	—	—	3280	3405*)
o-NO_2	880	1280	1260	1510	1300	3280	3314
m-NO_2	870	1310	1260	1520	1355	3290	3404
p-NO_2	870	1320	1260	1510	1340	3345	3399

*) Eigene Daten

Tabelle 2 enthält die charakteristischen Schwingungsbanden der Gruppen, die an den s-Triazin- und Arylkern gebunden sind. In erster Linie ist die Bande der entsprechenden asymmetrisch gekoppelten Valenzschwingung der beiden Chloratome hervorzuheben, die in dem von Heckle und Mitarbeitern[8] angegebenen Bereich auch für eine Reihe anderer Dichlortriazine gefunden wurde. Es erweist sich ohne Zweifel, daß elektronenabgebende Substituenten am Arylring eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen verursachen.

Es ist gut bekannt, daß die Valenzschwingung C–N[14,15] bei aromatischen Aminen eine starke Bande im Bereich 1250–1340 cm^{-1} auf-

---

[12] G. Morimoto, *Nippon Kagaku Zasshi*, **87**, 797 (1966).

[13] J. Jones, M. Horak, A. Piskala und J. Gut, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 2754 (1962).

[14] D. Hadzi und M. Skrbljak, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 843.

[15] A. R. Katritzky und R. A. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3674.

weist. Bei den untersuchten Verbindungen finden wir zwei Banden in diesem Gebiet, eine zwischen 1225–1260 cm^{-1} und die andere zwischen 1310–1320 cm^{-1}. Da die erste Bande viel empfindlicher auf die Art der Substituenten reagiert, muß sie einer Aryl-Stickstoffbindung zugeordnet werden, während die zweite für die Bindung s-Triazinyl-Stickstoff bleibt. Da die Frequenz der s-Triazinyl-Stickstoff Bande bedeutend größer ist, können wir normalerweise annehmen, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffes in größerem Maße an der aromatischen Konjugation des s-Triazinkernes beteiligt ist, als an der des Arylrings.

Beim Prüfen der Spektren, konnten wir feststellen, daß die *ortho*-Methyl, Chlor-, oder Nitro-Derivate sich in die entsprechenden Absorptionsbereiche der andern substituierten Derivate einreihen. Dies erlaubt uns zu der Schlußfolgerung zu kommen, daß bei den von uns untersuchten *ortho*-substituierten Verbindungen keine sekundären sterischen Effekte erscheinen und die Moleküle eine ebene Konfiguration annehmen. Dies kann durch Prüfen der charakteristischen Banden der Nitrogruppen bestätigt werden. Es ist bekannt, daß die symmetrischen Schwingungen der aromatischen Nitroderivate [16–18] bei 1330–1370 und die asymmetrischen bei 1500–1530 cm^{-1} liegen, die sich aber grundlegend ändern, sobald die ebene Konfiguration durch einen sekundären sterischen Effekt gestört wird und sich in den Bereich von 1355–1390 bzw. 1545–1556 cm^{-1} verlagern der auch charakteristisch für die aliphatischen Nitroderivate ist. [19,20]

Das von uns untersuchte *o*-Nitroderivat fällt eindeutig in den Bereich der aromatischen konjugierten Nitroderivate. Der sehr geringe Frequenzwert der symmetrischen Bande zeigt eine zusätzliche Verschiebung wegen einer intramolekularen [21] Protonbindung welche auch den ebenen Bau des Systems unbestreitbar beweist.

Eine aufmerksamere Analyse verdient die Valenzschwingung N–H, da wir außer unseren Daten auch die der sowjetischen Autoren Strukow und Mitarbeiter [5] besitzen die leider nur eine kurze Erläuterung derselben gaben.

Tabelle 3 zeigt die Frequenz der Valenzschwingung NH mit Werten, die teilweise von uns und teilweise von den oben genannten Autoren [5] erhalten wurden. Wenn man die Frequenz der festen Phase mit der in Lösung vergleicht, bemerkt man sofort drei unterschiedliche Fälle. Im ersten Fall ist der Unterschied besonders wichtig, zwischen 80 und 180 cm^{-1} für 2,4-Dichlor-6-arylamino-, sowie auch 2-Chlor-4,6-bis (arylamino)-

---

[16] R. R. Randle und D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4153.

[17] J. F. Brown jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6341 (1955).

[18] R. D. Krosz und V. A. Fassel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4225 (1956).

[19] R. J. Francel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1265 (1952).

[20] C. P. Conduit, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3273.

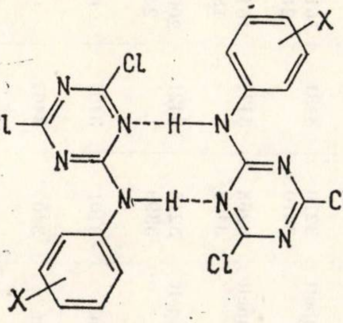
[21] Idem 6, S. 287.

Tabelle 3

Die Assoziation von 2,4-Dichlor-6-(arylamino)-s-triazin (I) 2-Chlor-4,6 bis(arylamino)-s-triazin (II) und 2,4,6-Tris-(arylamino)-s-triazin (III) in kristallinem Zustand

Substituent	I				II				III			
	ν_{NH} assoz.^{5} fest cm^{-1}	ν_{NH} frei^{5} $CHCl_3$ Lösung cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Typ assoz.	ν_{NH} assoz.^{5} fest cm^{-1}	ν_{NH} frei^{5} $CHCl_3$ Lösung cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Typ assoz.	ν_{NH} assoz$^{\circ}$ fest cm^{-1}	ν_{NH} frei^{5} $CHCl_3$ Lösung cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Typ assoz.
4 CH_3	3386	3407	21	einfach	3237	3418	81	doppelt	3265 3408	3427	162 19	doppelt einfach
2 CH_3	3242	3420	88	doppelt	3234	3420	86	doppelt	3270 3410	3431	161 21	doppelt einfach
H	3374	3406	32	einfach	3271	3418	147	doppelt	3263 3409	3427	164 18	doppelt einfach
4 Cl	3250	3406	156	doppelt	3272	3416	144	doppelt	3215 3399	3421	206 24	doppelt einfach
2 Cl	3392	3384	0	nein	3380	3384	0	nein	3401	3407	0	nein
2,4 Cl_2	3240	3385	145	doppelt	3396	3396	0	nein	3407	3407	0	nein
2,5 Cl_2	3223	3381	158	doppelt	3391	3395	0	nein	3404	3404	0	nein
2,4,5 Cl_3	3270	3380	110	doppelt	3220	3390	170	doppelt	3400	3400	0	nein
2,4 F_2	3401	3405	0	nein	3205	3415	115	doppelt	3435	3431	0	nein
2 NO_2	3281	3314	– 33	chelat	3348	3332	0	chelat	3332	3346	0	chelat
3 NO_2	3352	3404	52	einfach	3384	3413	32	einfach	—	—	—	—
4 NO_2	3352	3399	47	einfach	—	—	—	—	—	—	—	—

-s-triazine und 160—220 cm^{-1} für 2, 4, 6-Tris (arylamino) s-triazine. Es handelt sich zweifellos um das Vorkommen doppelter Wasserstoffbrücken zwischen zwei Molekülen von der Art:



für die der mehrmalige Beweis seiner Beständigkeit gebracht wurde. (Als Beispiel siehe Diskussion [22]).

Die Differenzen von 20 bis 40 cm^{-1} sind wahrscheinlich Assoziaten durch einzelne Protonbindungen zuzuschreiben in Fällen in denen die durch Doppelbrücken gebildete Kristallstruktur wahrscheinlich zu wenig kompakt ist.

Wenn in *ortho*-Stellung umfangreiche Substituenten wie z.B.Chlor sind, kann die NH-Gruppe sogar in kristallinem Zustand nicht mehr die Assoziation vermitteln. Die Substituenten der *ortho*-Stellung im Arylring, können also die Teilnahme der NH-Gruppe an der Assoziation durch Protonbindungen mit dem N^1 oder dem N^5-Atom des s-Triazinrings wesentlich beeinflussen.

Um eine genauere und empfindlichere Bestimmung des elektronischen Einflusses der Substituenten zu erhalten, kann man eine Korrelation zwischen dem Radikal der integralen Intensitäten der Ultrarotbanden und der Hammett Substituentenkonstanten heranziehen. [23]

Wenn wir die Bestimmungen der sowjetischen Autoren [5] was die der Valenzschwingung NH entsprechende Bande betrifft, verwenden, erhalten wir die Korrelation aus Bild 3. *) Die Korrelation ist zufriedenstellend, wenn man die im allgemeinen relativ niedere Genauigkeit der integralen Intensitäten in Betracht zieht.

---

[22] G. Ostrogovich und R. Bacaloglu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **9**, 273 (1962).

[23] R. Bacaloglu und I. Bacaloglu, *Z. Chem.*, im Druck.

*) Es wurden die für *para*- und *meta*-Derivate angegebenen Hammett-Substituentkonstanten [24] verwendet. Im Falle der *ortho*-Substituenten wurden die mit Hilfe der integralen Intensitäten für *ortho*-substituierte Benzonitrile ermittelten Konstanten in Betracht gezogen ($Cl = -0{,}40$, $NO_2 = +0{,}95$, $CH_3 = -0{,}10$). [25]

[24] J. E. Leffler und E. Grunnwald, „Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley and Sons, Inc. New York — London, 1963, S. 173.

[25] H. W. Thompson und G. Steel, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1451 (1956).

Wie bewiesen wurde,[23] ist die Steigung der betreffenden Korrelationsgeraden bedeutungsvoll sowohl als Wert wie auch als Zeichen um die Elektroneneffekte der Substituenten zu charakterisieren. Die Werte von $\rho=1{,}9$ $Mol^{-1/2}\,l^{1/2}\,cm^{-1}$ für 2,4-Dichlor-6-aryl-amino-s-triazine, von $\rho=6{,}4$ $Mol^{-1/2}\,l^{1/2}\,cm^{-1}$ für 2-Chlor-4,6-bis-(arylamino)-s-triazine bzw. von $\rho=0{,}0$ $Mol^{-1/2}\,l^{-1/2}\,cm^{-1}$ für 2, 4,6-Tris-(arylamino)-s-triazine zeigen eine Polarisierung in Richtung $N^{\delta-}-H^{\delta+}$. Wenn man die oben gefundenen Werte mit denen von $\rho = 12{,}3\ldots15$ $Mol^{-1/2}l^{1/2}\,cm^{-1}$ für die asymmetrische Schwingung und $\rho=28\ldots35$ $Mol^{-1/2}\,l^{-1/2}\,cm^{-1}$ für die symmetrische Schwingung der primären aromatischen Amine[23], bzw. $\rho=35$ $Mol^{-1/2}\,l^{1/2}\,cm^{-1}$ für substituierte N-Methylaniline[23] vergleicht, so wird es augenscheinlich, daß die sehr niedrig sind. Sie sind eigentlich von derselben Größenordnung wie $\rho=0{,}0$ $Mol^{-1/2}\,l^{1/2}\,cm^{-1}$, welches den substituierten Acetaniliden[23]

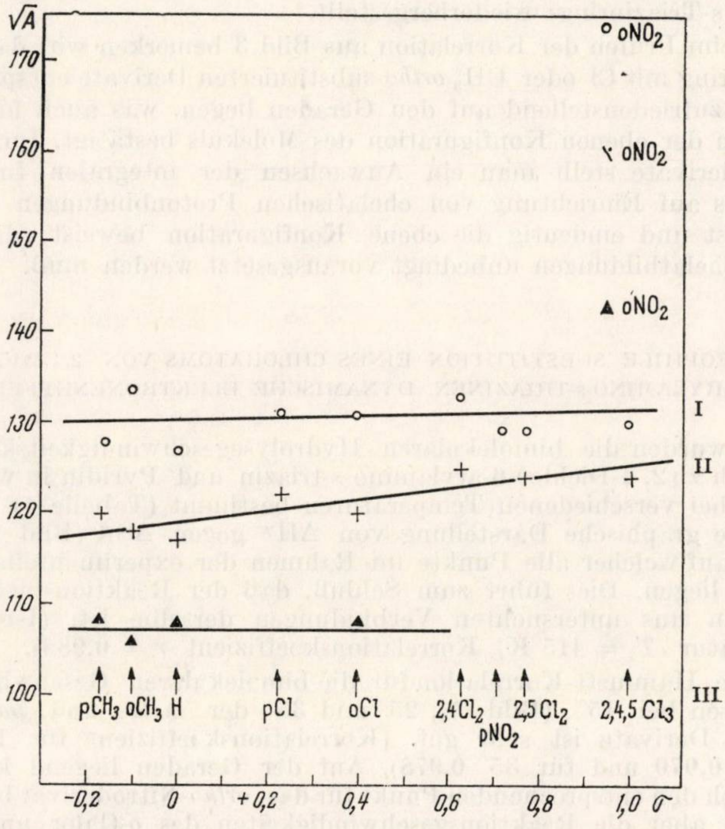


Abb. 3.—Korrelation des Radikales der integralen Intensitäten der N-H-Valenzschwingung mit den Hammett-Substituentkonstanten,
I. 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazine
II. 2-Chlor-4,6-bis-(arylamino)-s-triazine
III. 2,4,6-Tris-(arylamino)-s-triazine.
Literaturangaben [5]

entspricht und veranschaulichen, daß im Falle der untersuchten Arylamino-s-triazine die statische Übertragung der elektronischen Substituenteneffekte vom Arylring zum Stickstoffatom unwichtig ist, da das unbeteiligte Elektronenpaar dieses Atoms wesentlich an der Konjugation mit dem s-Triazinkern beteiligt ist.

Die größere Empfindlichkeit der N—H-Bande hinsichtlich der Elektroneneffekte der Substituenten des Arylrings im Falle der 2-Chlor-4,6-bis-(arylamino)-s-triazine im Vergleich zu den 2,4-Dichlor-6-(arylamino) s-triazinen ist darauf zurückzuführen, daß der elektronenanziehende Effekt des s-Triazinrings durch den Ersatz eines Chloratoms mit einer Arylaminogruppe vermindert wird.

Bei den 2, 4, 6,-Tris-(arylamino)-s-triazinen ist die elektronische Symmetrisierung und somit auch der stark elektronenanziehende Charakter des s-Triazinrings wiederhergestellt.

Beim Prüfen der Korrelation aus Bild 3 bemerken wir, daß die den im Arylring mit Cl oder CH_3 *ortho*-substituierten Derivate entsprechenden Punkte zufriedenstellend auf den Geraden liegen, was auch hiermit das Erhalten der ebenen Konfiguration des Moleküls bestätigt. Im Falle der *o*-Nitroderivate stellt man ein Anwachsen der integralen Intensitäten fest, was auf Einrichtung von chelatischen Protonbindungen zurückzuführen ist und eindeutig die ebene Konfiguration beweist, da diese für solche Chelatbildungen unbedingt vorausgesetzt werden muß.

NUCLEOPHILE SUBSTITUTION EINES CHLORATOMS VON 2,4-DICHLOR-6-ARYLAMINO-s-TRIAZINEN. DYNAMISCHE ELEKTRONENEFFEKTE

Es wurden die bimolekularen Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten bezüglich zu 2, 4-Dichlor-6-arylamino-s-triazin und Pyridin in wässerigem Aceton bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (Tabelle 4).

Die graphische Darstellung von $\Delta H^{\neq}$ gegen $\Delta S^{\neq}$ (Bild 4) ist eine Gerade auf welcher alle Punkte im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen liegen. Dies führt zum Schluß, daß der Reaktionsmechanismus aller von uns untersuchten Verbindungen derselbe ist. (Isokinetische Temperatur $T_i = 415°K$, Korrelationskoeffizient $r = 0{,}986$).

Die Hammett-Korrelation für die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten bei 15° (Bild 5), 25° und 35° der *meta*- und *para*-substituierten Derivate ist sehr gut. (Korrelationskoeffizient für 15° 0,978, für 25° 0,970 und für 35° 0,978). Auf der Geraden liegend kann man auch noch den entsprechenden Punkt für das *ortho*-Nitroderivat betrachten während aber die Reaktionsgeschwindigkeiten des *o*-Chlor und des *o*-Methylderivates zweifellos kleiner sind, als zu erwarten wäre.

Bild 6 zeigt die Hammett-Korrelation für die Reaktion von 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazin mit Anilin in Aceton bei 35° [26] und von

---

[26] K. Matsui, K. Hagiwara und Y. Soeda, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **18**, 184 (1960); *Chem. Abstr.*, **54**, 11042 c (1960).

2-Chlor-4, 6-bis-(arylamino)-s-triazin mit Benzylamin in Tetrahydrofuran bei 40°. [27] Wie daraus ersichtlich, passen im ersten Falle das *o*-Methyl- und das *o*-Chlorderivat zum Unterschied von unserem Falle gut zu der den *meta*- und *para*-substituierten Derivaten entsprechenden Geraden. Für den zweiten Fall fehlen uns die Angaben.

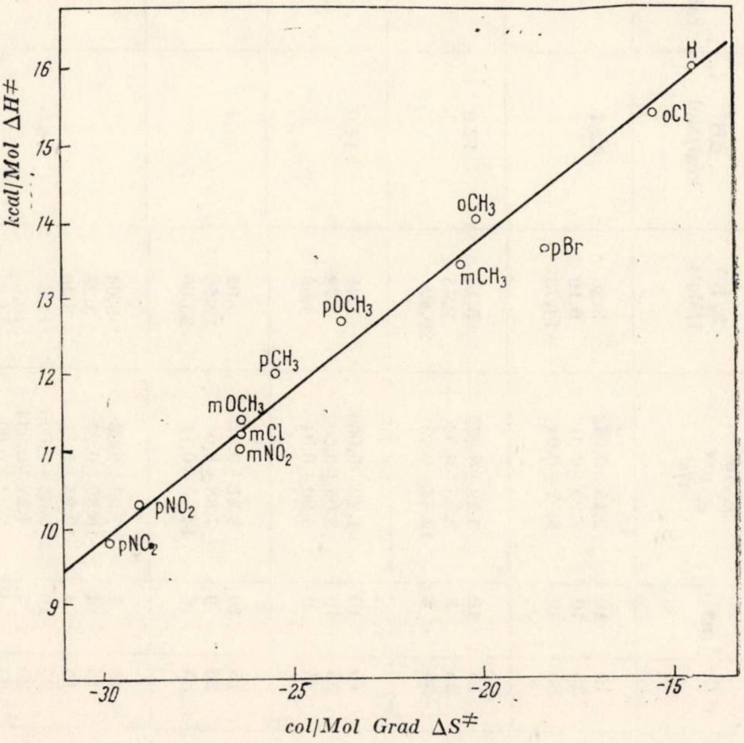


Abb. 4. – Graphische Darstellung von $\Delta H^{\neq}$ gegen $\Delta S^{\neq}$ für die von Pyridin katalysierte Hydrolyse von verschiedenen 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazinen in wässerigem Aceton.

In Gegenwart des Wassers ist das s-Triazinmolekül zweifellos mit Wassermolekülen durch Protonbindungen am Niveau der endozyklischen Stickstoffatome assoziiert. Diese Assoziation muß die Reaktionsgeschwindigkeit der nucleophilen Substitution des Halogens bedeutend vergrößern wie im Falle der substituierten Chlorpyrimidine bewiesen wurde. [28] Beim Untersuchen der Geschwindigkeit der Piperidino-Dechlorierungreaktion von 2- oder 6-methyl- und 2- oder 6-*t*-buthyl-4-chlor-piperidin in Ethanol und Toluol stellen obige Autoren fest, daß diese beim Übergang von den Methyl zu den *t*-Buthylradikalen in Ethanol viel mehr sinkt

---

[27] M. Goi, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **18**, 327 (1960).

[28] M. Calligaris, P. Linda und G. Marino, *Tetrahedron*, **23**, 813 (1967).

Tabelle 4

Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von 2,4-Dichlor-6-(arylamino)-s-triazin in wässerigem Aceton (Konz. 11,30 Mol/l)

X σ^a	Pyridin Konz. 10	2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazin Konz. 10^3M	t° C	n*	$k_1 . 10^3$ $\pm$ p** 1/s	k_2 10^3 1/Mols	$\Delta H^{\neq}$ kcal/Mol	$\Delta S^{\neq}$ cal/Mol Grad
p-OCH$_3$	6,40	7,95	15	10	2,15$\pm$0,033	3,36	12,7	−23,7
−0,268	6,30	7,56	25	10	3,90$\pm$0,31	6,19		
	6,11	5,62	35	10	9,02$\pm$0,04	14,78		
p-CH$_3$	6,40	7,05	15	10	3,29$\pm$0,032	5,14	12,0	−25,4
−0,170	6,30	7,13	25	8	5,95$\pm$0,03	9,45		
	6,11	7,44	35	8	12,44$\pm$0,13	20,40		
o-CH$_3$	6,40	7,96	15	10	1,22$\pm$0,006	1,91	14,0	−20,1
−0,10	6,30	6,90	25	10	3,05$\pm$0,002	4,78		
	6,11	7,30	35	9	5,90$\pm$0,04	9,66		
m-CH$_3$	6,40	8,74	15	10	3,21$\pm$0,02	5,02	13,4	−20,5
−0,069	6,30	7,52	25	9	7,88$\pm$0,04	12,50		
	6,11	8,21	35	8	14,60$\pm$0,11	23,90		
H	12,00	7,85	15	9	7,86$\pm$0,06	3,64		
0,00	19,20	7,77	15	4	10,80$\pm$0,27	3,28		
	25,70	7,85	15	4	12,25$\pm$0,11	3,40		
	2,62	7,68	25	10	3,38$\pm$0,045	11,6	16,0	−14,4
	3,80	7,84	25	7	4,37$\pm$0,034	10,6		
	6,30	9,65	25	4	7,44$\pm$0,09	11,3		
	10,20	7,70	25	8	11,45$\pm$0,07	10,8		
	12,40	11,60	25	8	13,85$\pm$0,09	10,9		

H 0,00	2,53	7,40	35	9	5,10±0,05	20,1		
	3,64	7,80	35	7	8,54±0,065	23,4		
	6,11	7,45	35	7	15,72±0,15	25,7		
	11,80	7,52	35	6	28,35±0,11	24,0		
m-OCH$_3$ +0,115	6,40	6,84	15	9	4,74±0,075	7,45	11,4	−26,3
	6,30	7,12	25	10	11,19±0,06	17,75		
	6,11	6,60	35	8	17,37±0,09	28,40		
p-Br +0,232	6,40	5,90	15	10	6,47±0,06	10,10	13,6	−18,3
	6,30	5,62	25	8	13,45±0,08	21,40		
	6,11	6,47	35	10	29,23±0,29	47,90		
m-Cl +0,373	6,40	7,68	15	10	6,85±0,039	10,70	11,2	−26,3
	6,30	7,52	25	8	11,65±0,046	18,50		
	6,11	5,50	35	8	24,74±0,12	40,50		
o-Cl +0,40	6,40	7,44	15	10	4,56±0,04	7,13	15,20	−15,5
	6,30	6,30	25	8	12,15±0,11	19,27		
	6,11	6,25	35	8	22,99±0,18	37,60		
m-NO$_2$ +0,710	6,40	5,42	15	8	11,47±0,08	17,9	11,0	−26,3
	6,30	5,76	25	8	20,71±0,18	32,9		
	6,11	7,00	35	7	40,44±0,15	66,2		
p-NO$_2$ +0,778	6,40	7,35	15	11	13,34±0,07	20,82	9,82	−29,9
	6,30	6,09	25	8	26,40±0,056	41,90		
	6,11	7,45	35	9	40,33±0,24	66,0		
o-NO$_2$ +0,950	6,40	7,00	15	9	14,41±0,07	22,40	10,3	−29,0
	6,40	7,66	15	9	15,53±0,11	24,30		
	6,30	7,18	25	8	28,45±0,22	45,20		
	6,20	5,84	30	8	37,58±0,19	60,60		
	6,11	6,43	35	8	65,10±0,39	106.60		

Für die σ Werte siehe Fußnote auf Seite 1454

*Die Zahl der bestimmten Konstanten

** $r = 0{,}675\sqrt{(\overline{X}-X)^2/n^2}$

wie dies der Fall in Toluol ist. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß der Effekt des *o*-Chlor- bzw. des *o*-Methyls in den von uns untersuchten Verbindungen auch auf die Solvatationshemmung der N^1 und N^5-Atome zurückzuführen ist, umso mehr, als wir im ersten Teil dieser Arbeit die ebene Konfiguration unserer Verbindungen und somit das Fehlen von irgendeinem sekundären sterischen Effekt bewiesen haben.

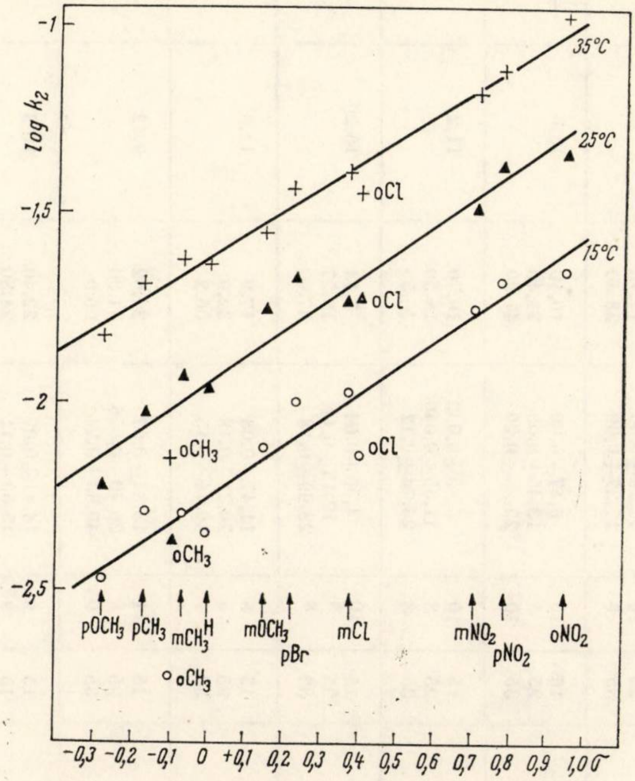


Abb. 5.—Hammett-Darstellung für die bimolekularen Konstanten der von Pyridin katalysierten Hydrolyse von 2,4-Dichlor-6-aryl-amino-s-triazin in wässerigem Aceton bei 15°.

(1) ($\rho_{15°}$ = 0,640 r=0,978); 25° (2) ($\rho_{25°}$ = 0,656 r=0,970); 35° (3) ($\rho_{35°}$ = 0,27 r=0,978).

Die etwas erhöhte Reaktionsenthalpie sowie auch die als Absolutwert kleinere Entropie bestätigen in den zwei oben genannten Fällen die Idee einer weniger wichtigen Solvatation. Es scheint, daß im Falle des *o*-Nitroderivates dieser Effekt in weniger bedeutendem Maße hervortritt, was vielleicht durch die größere Polarität dieser Gruppe, die selbst stark solvatiert ist, erklärt werden kann.

Die Empfindlichkeit der Hydrolyse eines Halogenatoms des 2, 4-Dichlor-6-arylamino-s-triazins gegenüber die an den Arylring geknüpften Substituenten, welche durch die Konstante ρ aus der Hammett-Gleichung ausgedrückt wird ($\rho_{15^\circ} = 0{,}640$; $\rho_{25^\circ} = 0{,}655$; $\rho_{35^\circ} = 0{,}627$), sowie die ähnliche Empfindlichkeit im Falle der Reaktion von 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazin mit Anilin in Aceton ($\rho_{35^\circ} = 1{,}25$) [26], bzw. die der Reaktion von 2-Chlor-4, 6-bis (arylamino)-s-triazin mit Benzylamin in Tetrahydrofuran ($\rho_{40^\circ} = 0{,}78$) [27] (siehe Bild 6), sind bedeutend größer als auf Grund der Infrarotspektren und der integralen Intensitäten der NH-Bande dieser Spektren zu erwarten wäre.

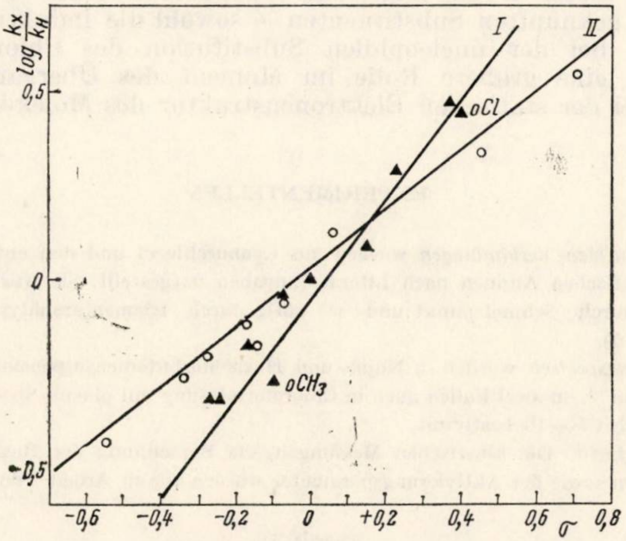


Abb. 6. —Hammett-Darstellung für die Reaktion von 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazin mit Anilin in Aceton bei 35° (I. Literaturangaben [26]) und von 2-Chlor-4,6-bis (arylamino) s-triazin mit Benzylamin in Tetrahydrofuran bei 40° (II. Literaturangaben [27]).

In demselben Sinne spricht auch die Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Chlorsubstitution von 2-Chlor-4,6-bis (phenylamino)-s-triazin mit Benzylamin in Tetrahydrofuran ($k = 3{,}24 . 10^{-4}$ l/Mol.s. bei 40°) [29] viel größer ist als die der gleichen Reaktion von 2-Chlor-4-phenylamino-6-amino-triazin ($k = 0{,}65 . 10^{-4}$ l/Mol.s. 40°) [29]. Genau so ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Substitution des Chlors von 2, 4-Dichlor-6-phenylamino-s-triazin mit p-Toluidin in Tetrahydrofuran ($k = 240 . 10^{-4}$ l/Mol.s. 40°) [30] viel größer wie die von 2, 4-Dichlor-6-amino-s-triazin ($k = 20{,}2 . 10^{-4}$ l/Mol.s. bei 40°). [31] Gemäß dem im ersten Teil unserer Arbeit gebrachten Beweis, daß zwischen dem Arylring und dem Stickstoffatom der statische

[29] M. Goi, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **18**, 332 (1960).

[30] M. Goi, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **18**, 337 (1960).

[31] N. V. Koslova, D. F. Kutepov, D. N. Hohlov und A. I. Krymova, *Zhur. obshcheĭ Khim.*, **33**, 3303 (1963).

Konjugationseffekt unwichtig ist, wird die viel größere Reaktionsgeschwindigkeit der Phenylaminoderivate gegenüber denen, die nur Aminogruppen enthalten durch eine bedeutende Zunahme des mesomeren Effektes im Augenblick des Übergangzustandes erklärlich.

Aus all diesen Daten folgt, daß die elektronischen Effekte der an den Arylring geknüpften Substituenten — sowohl die induktiven wie die mesomeren — bei der nucleophilen Substitution des Chloratoms vom s-Triazinkern eine größere Rolle im Moment des Übergangszustandes spielen als bei der statischen Elektronenstruktur des Moleküls.

EXPERIMENTELLES

Die untersuchten Verbindungen wurden aus Cyanurchlorid und den entsprechend substituierten aromatischen Aminen nach Literaturangaben dargestellt. Sie wurden aus Benzol umkristallisiert durch Schmelzpunkt und wo nötig durch Elementaranalyse auf Reinheit geprüft (Tabelle 5).

Die Ultrarotspektren wurden in Nujol- und Hexachlorbutadiensuspensionen im Bereich von 400—4000 cm^{-1}, in zwei Fällen auch in Chloroformlösung mit einem Spektrograph Carl-Zeiss Jena Model UR—10 bestimmt.

Reaktionskinetik. Die kinetischen Messungen, die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie der Aktivierungsparameter wurden wie in Arbeit [2] ausgeführt.

Tabelle 5

Die synthetisierten 2,4,-Dichlor-6-(arylamino)-s-triazine

Substituent	Literatur	Schmelzpunkt gefunden,°C	Schmelzpunkt Literatur, °C	Analyse gefunden	berechnet
H	31	136—137	136—137	—	—
o-CH_3	26	163—163,5	162—162,5	—	—
m-CH_3	26	132—133	131,5—132	—	—
p-CH_3	26	134—134,5	132,5—133	—	—
p-OCH_3	26	174—174,5	171,5—172	N = 20,73 ; 21,19 Cl = 24,75 ; 24,87	20,62 25,20
m-OCH_3	26	124—125	126—126,5	—	—
o-Cl	31	160—161	159—160	—	—
m-Cl	26, 31	127—128	131—132	N = 20,68 ; 20,45 Cl = 36,3	20,30 38,40
p-Br	26	186,5—187	182	N = 17,80 ; 17,85	17,50
o-NO_2	31	200—201	195	Cl = 24,16 ; 24,15	24,80
m-NO_2	31	204—205	200—201	—	—
p-NO_2	31	299—300 zers.	285 zers.	N = 24,37 ; 24,32	24,42

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 9, 1463–1465 (1971)

$TiCl_4$-CAROTENOID COMPLEXES. IX.[1]
ACTION OF $TiCl_4$ ON LUTEIN

V. TĂMAŞ and C. BODEA

Institute of Agronomy, Department of Chemistry,
Str. Mănăştur 3, Cluj, Romania

Received April 10, 1971

The action of $TiCl_4$ on lutein resulted in the formation of $TiCl_4$-lutein complexes which yield on acetonolysis a mixture of reaction products from which 3-hydroxy-2′,3′-dehydro-α-carotene and 3,4,2′-3′-bisdehydro-α-carotene were isolated.

In previous papers we have shown that $TiCl_4$-carotenoid complexes are obtained on acting with $TiCl_4$ on various carotenoids.[1–7] In most cases the acetonolysis of this complexes leads to dehydro-carotenoides, obtained with reatively high yields.

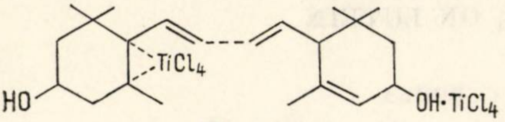
There are only few reports on the behaviour of lutein towards dehydrating chemical agents. Zechmeister et al.[8–10] demonstrated 30 years ago, that lutein can be transformed under the action of methanolic–HCl into "anhydrolutein" by elimination of the allylic hydroxylic group. It has been proved that the allylic hydroxylic group of lutein shows a greater mobility than the nonallylic one and can easily be etherified [11,12] and oxidized [13]. Recently, Szabolcs and Ronai [14] have obtained 3-hydroxy-2′, 3′-dehydro-α-carotene on treating lutein with trichloroacetic acid.

Acting with $TiCl_4$ on lutein (I), in benzene solution, we have obtained a titanochloro-lutein complex (II), containing 22.05% Cl, which corresponds to a molar ratio lutein : $TiCl_4$ of 1 : 1.2. This complex shows no characteristic absorption band, but only an absorption at 440–470 nm

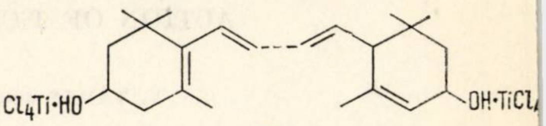
---

[1] Part. VIII: V. Tămaş and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 819 (1970).
[2] V. Tămaş and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1517 (1967).
[3] V. Tămaş and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 141 (1969).
[4] V. Tămaş and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 405 (1969).
[5] V. Tămaş and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1591 (1969).
[6] V. Tămaş and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 655 (1970).
[7] V. Tămaş and C. Bodea, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 819 (1970).
[8] L. Zechmeister and J. W. Sease, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 1951 (1943).
[9] L. Zechmeister and F. Y. Petracek, *Arch. Biochem. Biophys.*, **61**, 243 (1956).
[10] L. Zechmeister, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe*, **15**, 62 (1958).
[11] L. Carl, *Food Res.*, **21**, 589 (1956).
[12] E. C. Grob and R. P. Pflugshaupt, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1592 (1962).
[13] S. L. Jensen and S. Hertzberg, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1703 (1966).
[14] J. Szabolcs abd A. Ronai, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **61**, 301 (1969).

(in dimethylformamide). $TiCl_4$ can be attached either at the double bond of the β-iononic ring or to the HO groups, which permits to formulate two titanochloro-lutein complexes (II a and II b) (see, scheme 1).

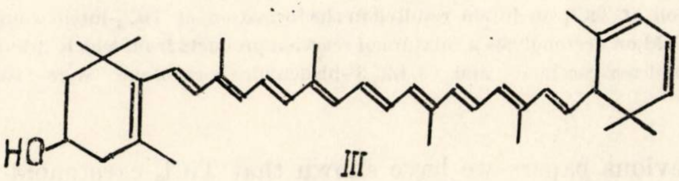


IIa

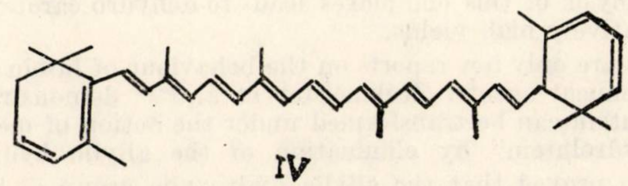


IIb

By acetonolysis of the $TiCl_4$-lutein complexes a mixture of reaction products was obtained from which two dehydro-carotenoids have been isolated namely 3-hydroxy-2′, 3′-dehydro-α-carotene (III) and 3, 4, 2′, 3′-bisdehydro-α-carotene (IV) (see scheme 2).



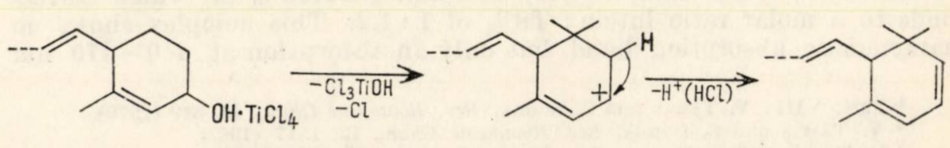
III



IV

IV is a new semisynthetical carotenoid.

The mechanism of the OH elimination working for both the allylic and nonallylic OH is shown in scheme 3.[5,14]



The electronic and infrared spectroscopy were used to state the structure of III and IV. The pigment III shows the same absorption maxima in visible as lutein, confirming that there is no modification or extension of the conjugated polyenic system. The hypophasic partition, in the system petroleum ether−95% methanol, showed that the elimination of only one OH group had taken place, namely of the allylic hydroxylic group. This was confirmed by the infrared spectrum which exhibits a characteristic absorption band at 1042 cm^{-1} attributed to the nonallylic hidroxyl. The structure of IV was proved as follows : 100% epiphasic behaviour (in the system petroleum ether—95% methanol), no absorption band in the region 1000—1100 cm^{-1} of the IR spectrum, and lack of fine structure in the electronic spectrum, similar to that of other 3, 4-dehydro-α-carotene spectrum.[15]

The yields of the dehydro-carotenoids III and IV are small.

EXPERIMENTAL

Natural lutein isolated from flowers of *Curcubita pepo* was used. Visible absorption spectra were record with a VS-1 Zeiss (Jena) spectrophotometer and the IR spectra with a UR-10 Zeiss (Jena) spectrophotometer.

Action of TiCl$_4$ on lutein (I)

a) *Preparation of TiCl$_4$-lutein complex (II).* 0.05 cm^3 TiCl$_4$ were added to a solution of 100 mg I in 40 cm^3 anhydrous benzene and then worked out under the same conditions as the other titanochlorocarotenoid compounds.[1-7] The yield in II was approximatively 90%. The chlorine content was 22.05%. The complex shows absorption in visible light in the region 440—470 nm (in dimethylformamide).

b) *Conversion of lutein into dehydro-α-carotenes.* 0.05 cm^3 TiCl$_4$ was added to a solution of 150 mg I in 50 cm^3 anhydrous benzene. The dark-blue solution was stirred for one minute, and after adding 100 cm^3 acetone, again stirred for 10 minutes. Then 200 cm^3 petroleum ether were added and the solution washed with water 10 to 15 times. After drying over Na$_2$SO$_4$ the solution of the pigments was chromatographed on a column of MgO — ground glass (1 : 4 ratio, in weight). After developing with a mixture of petroleum ether and 10% benzene the chromatogramm appeared as follows:

4 cm several small zones, unidentified
3 cm yellow lutein (λ_{max} = 470,442 nm, in petroleum ether)
1 cm interzone
A 2 cm orange-yellow, 3-hydroxy-2', 3'-dehydro-α-carotene (III)
1.5 cm interzone
B 1 cm yellow-orange, 3,4,2',3'-bisdehydro-α-carotene (IV)

The zones A and B were separately detached and the pigments eluted with a mixture of petroleum ether and ethanol (9 : 1, in volume).

3-Hydroxy-2',3'-dehydro-α-carotene(III). 2—3 mg III were obtained from ether. The pigment was characterized by the electronic spectrum (λ_{max} = 470, 442 nm, in petroleum ether), the 50% hypophasic partition (in petroleum ether — 95% methanol) and the IR-spectrum ($\nu_{(C-O)}$ = 1042cm^{-1}, in CCl$_4$).

3,4,2',3'-Bisdehydro-α-carotene(IV). 1—2 mg IV were obtained from ether. The structure of this pigment was stated by the electronic spectrum (λ_{max} = 458 nm, in petroleum ether and the 100% epiphasic partition (in petroleum ether —95% methanol).

---

[15] G. KARMAKAR and L. ZECHMEISTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 55 (1955).

in the system petroleum ether – 95% methanol), no absorption band in the region 1000–1100 cm⁻¹ of the IR spectrum, and lack of fine structure in the electronic spectrum, which is [illegible] of other [illegible] spectrum.

The yields of the dehydro compounds III and IV are small.

EXPERIMENTAL

[illegible] isolated from [illegible]. [illegible] absorption spectra were recorded with a [illegible] spectrophotometer and the [illegible] spectrophotometer.

Action of $TiCl_4$ on Lutein (II)

a) Preparation of [illegible] complex [illegible] were added to a solution of [illegible] mg I in [illegible] anhydrous benzene and then worked up under the same conditions as the other titanium-carotenoid compounds. The yield in II was approximately [illegible]. The chlorine content was [illegible]. The complex shows absorption in visible light in the region [illegible] and [illegible].

b) Conversion of [illegible] and $TiCl_4$ was added to a solution of [illegible] mg I in [illegible] anhydrous benzene. The dark-blue solution was stirred for [illegible] and after adding [illegible] again stirred for 10 minutes. Then [illegible] and [illegible] ether were added and the solution washed with water [illegible]. After drying over Na_2SO_4 the solution of the pigments was chromatographed on a column of MgO [illegible] ground glass [illegible] in weight. After developing with a mixture of petroleum ether and [illegible] the chromatogram appeared as follows:

1. [illegible] several small zones, unidentified
2. [illegible] yellow [illegible]
3. [illegible]
4. [illegible] orange-yellow [illegible]
5. [illegible]
6. [illegible]

The zones A and B were separately [illegible] eluted with a mixture of petroleum ether and ethanol [illegible] in volume.

[illegible] were obtained from ether. [illegible] was characterized by the electronic spectrum [illegible] 442 nm in petroleum [illegible] partition [illegible] petroleum ether [illegible] methanol and the IR spectrum [illegible].

[illegible] were obtained from ether. The [illegible] of this [illegible] was stated by the electronic spectrum [illegible] and the [illegible] partition [illegible] ether [illegible] methanol).

[illegible] Karrer [illegible] and [illegible], [illegible] 77, [illegible] (1955)

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 9, 1467–1471 (1971)

SOME ASPECTS OF METHANE CRACKING KINETICS IN STATIC CONDITIONS. II[1]

INITIATION OF THE METHANE CRACKING REACTION

LUCIA ODOCHIAN and I. A. SCHNEIDER

Department of Physical Chemistry, "Al. I. Cuza" University Calea 23 August 11, Jassy, Romania

Received October 6, 1970

Using the modified installation and static conditions, the present paper deals with influences of the coal deposit and of the content of oxygen on the initial reaction rate at 640° and at a pressure ranging from 40–760 mm Hg in order to contribute to the reaction mechanism of the thermal decomposition of methane.

In a previous paper in which a new apparatus was described for the study of methane cracking in static conditions, [1] it has been shown that reproducible results can be obtained only by air treatment after each experiment at a temperature higher than the reaction temperature.

The same conclusions are found in Germain and Sueur's paper [2] who showed that reproducible results have been obtained only after heating the reactor in air current at over 1000° in order to remove the deposited coal.

Although there are some papers which deal with the influence of the "coal cloud" formed in a gaseous phase [3] to which Palmer and his coworkers [4] ascribe a nucleation effect, no systematic studies concerning the influence of deposited coal on the reaction rate have been carried out so far.

At the same time the necessity of air treatment of the reactor surface, in order to obtain reproducible results, raises the problem of the role of oxygen, whose initiation effect is known [5–7] and explained by Germain and Vaniscotte [8] through the competition between the two possible initial reactions in the presence of the oxygen :

---

[1] Part. I: L. Odochian and I. A. Schneider, *Rev. Roumaine de Chim.* **15**, 1647 (1970).

[2] J. E. Germaine and R. Sueur, *Compt. rend.*, **257**, 3881 (1963).

[3] J. Tardieu de Maleissye and R. Delbourgo, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 2322; **1964**, 3072; **1968**, 3629; **1969**, 1108.

[4] H. B. Palmer, L. Lahoye and R. C. Hou, *J. Phys. Chem.*, **72**, 348 (1968).

[5] M. Letort, *Chem. Rev.*, **197**, 1042 (1933); **200**, 312 (1935).

[6] F. O. Rice and M. Polly, *Trans. Faraday Soc.*, **1939**, 853.

[7] J. Engel, M. Combe, M. Letort and M. Niclause, *Rev. Inst. franc. Pétrole*, **12**, 627 (1957).

[8] J. E. Germain and C. Vaniscotte, *Bull. Soc. Chim. France*, **1957**, 692.

$$CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + H^{\cdot} \qquad E_a = 101 \text{ kcal/mol}$$

$$CH_4 + O_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + HO_2^{\cdot} \qquad E_a = 55 \text{ kcal/mol}$$

the later being more favoured from the energetic point of view.

In the present paper using the installation previously described [1] we studied the influence of the coal deposit and of the content of the oxygen on the initial reaction rate at 640°, the pressure being comprised between 40—760 mm Hg, in order to contribute to the reaction mechanism of the thermal decomposition of methane.

EXPERIMENTAL AND DISCUSSIONS

The methane cracking at 640° and at different initial pressures has been studied in an untreated quartz reactor with $S/V = 1.22 \text{ cm}^{-1}$ by following the thermal conductivity variation of the reaction mixture.

Because it was not possible to standardize the conductivity bridge, in the following experiments the reaction rate is expressed in terms of mm displacement/min.

The influence of coal deposit was studied as follows : we have first carried out the pyrolysis of the methane for twenty minutes, then the reaction was stopped and the process was repeated following the reaction rate as compared to the reaction in an untreated reactor at the beginning of the reaction. Then the experiment has been repeated by depositing in two-fold amount of coal for twenty minutes in reaction conditions.

As it results from the experimental data presented in figure 1 the coal deposit on the reactor surface leads to a sensible diminution of the reaction rate ; at the same time a smaller overall reaction order was observed which indicates a homogeneous-heterogeneous development of the methane cracking reaction.

We should like to underline that the two distinct regions of the cracking reaction are maintained, that is the kinetic region at high pressures and the region conditioned by the reactor surface at low pressures, however, when the reactor posseses an inner coal deposit, the kinetic region became less important.

As it was observed the inflection point of the curves shifts towards higher pressures because of the increasing degree of the coal covering, fact which supports the increasing importance of the reaction wall breaking off.

The results enabled us to conclude that the coal deposit has a cumulative effect which could account for the self-diminution of the reaction noticed in the case of methane cracking.[9]

The reaction rate variation towards higher pressures is probably due to the catalytic effect of the solid dispersion phase of the coal particles. This effect influences the recombination of H atoms which would lead, according to Benson's theoretical study,[10] to a decrease of the overall reaction rate.

---

[9] G. C. Holliday and H. C. Exell, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1066 ;
G. C. Holliday and W. I. Gooderham, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1954.

At low pressures, the gradual passing of the reaction into a pure diffusion region has been observed when the chain carriers (H atoms) will disappear by their recombination upon the deposited coal which is in accordance with Tesner's statement.[11]

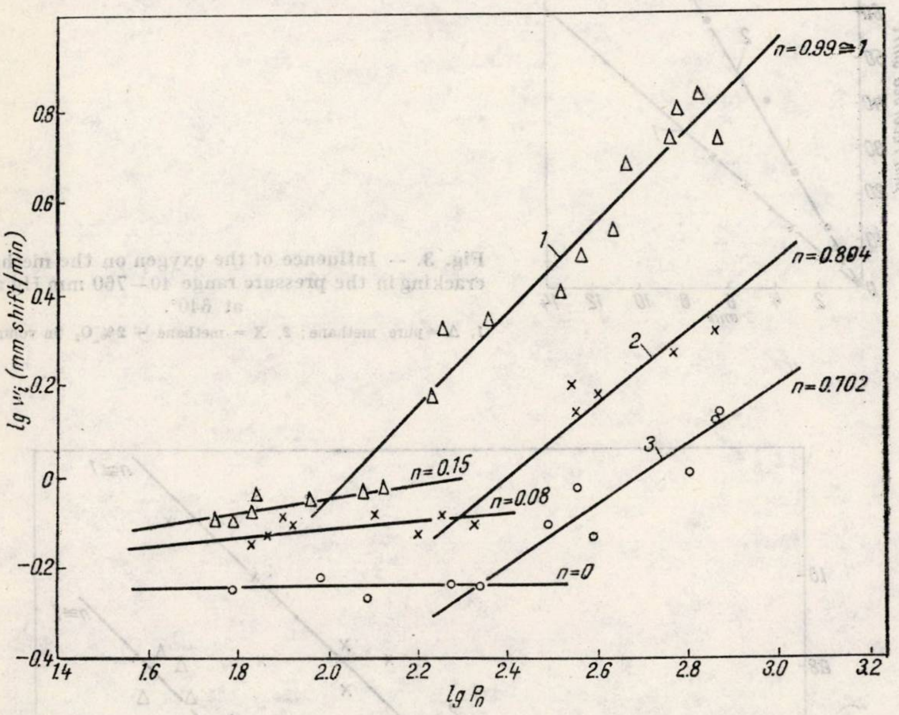


Fig. 1. — Influence of the coal deposit on the initial rate of methane cracking (640°).
1, Δ = clean surface; *2*, X = influence of the coal deposited during a 20 min. cracking process, *3*, ○ = influence of the coal deposited during two successive cracking processes (2 × 20′).

At the same time the coal deposit formed at low temperatures can diminish the clean surface of the reactor, namely the reactor clean surface where the initiation processes could take place.

All these facts constitute as much arguments in favour of a homogeneous-heterogeneous mechanism for the thermal decomposition of methane in a quartz reactor.

The initiation effect of the oxygen on the methane cracking is illustrated by the experimental results shown in figure 2 for two different

---

[10] S. W. BENAON, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2285 (1963).

[11] P. A. TESSNER and J. L. MARYASIN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **140**, 1121 (1961)

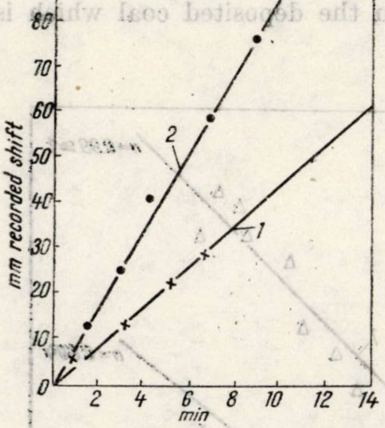
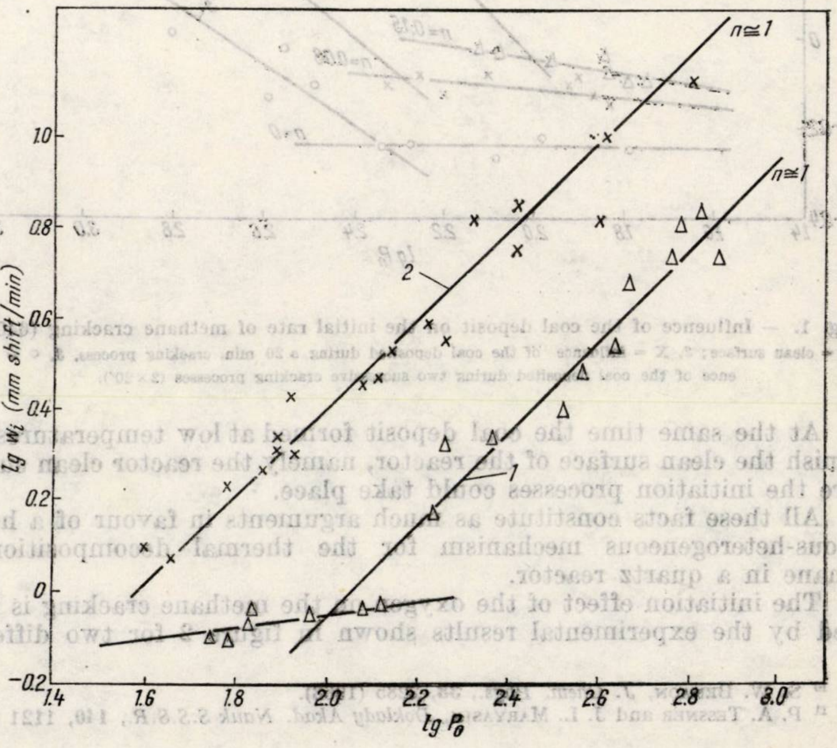


Fig. 2. — Influence of the oxygen on the initial rate of the methane cracking (P_0 = 190 mm Hg and 640°).
1, X = pure methane, *2*, ○ = methane + 2% O_2 (in volumes)

Fig. 3. — Influence of the oxygen on the methane cracking in the pressure range 40—760 mm Hg and at 640°.
1, Δ = pure methane; *2*, X = methane + 2% O_2 (in volumes)



cases : cracking of a pure methane sample and of a methane sample with 2 % in volumes oxygen at a pressure of 190 mm Hg.

The influence of the oxygen, as it can be seen from figure 3, is proved by the important reaction rate increase in the case of the CH_4-O_2 mixture with 2 % O_2 and at the same time by the extension of the kinetic regions of the reaction towards lower pressures so that a reaction order decrease between the studied pressure limits cannot be observed.

This oxygen action gives a satisfactory explanation of the reactor air treatment effect at high temperatures and also of the achievement of the reproducible conditions following this treatment.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1467–1471 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *9*, 1473–1479 (1971)

STUDIES OF THE BIURET REACTION. V.

THE THERMOGRAVIMETRICAL AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF SOME NEW COPPER(II)-ALKALINE COMPLEXES OF CYANURIC ACID

G. OSTROGOVICH and MARIA NUȚIU

Department of Organic Chemistry, Polytechnic Institute "Traian Vuia", str. Bocșa 6,
Timișoara, Romania

Received December 18, 1970

A series of copper(II) anionic complexes of cyanuric acid with alkaline ions similar to those of the succinimide series have been studied in order to establish the rôle of the alkaline cation in the composition and the constitution of these complexes. The analytical results reveal the existence of some complexes having a composition differing from that of the succinimide series and revealing a more important rôle of the alkaline cation. Accordingly, the derivatographical study of these complexes shows important differences between the terms of the series, but reveals again the special position of the copper(II)-sodium complex.

★

In order to elucidate in what manner the anionic biuret reaction of cyanuric acid depends on the nature of the alkaline cation, we studied a series of cyanuric complexes similar to the succinimide one.[1] The copper (II) — sodium complex [CuCyur$^{I}_{4}$]Na$_2$. 6H$_2$O, *) which is of the biuretic type,[2,3] has however two anhydrous forms,[3] a normal violet one and another blue one, i.e. not of biuretic type. The double aspect of this term is similar to that observed in the copper(II) — succinimide complex series.[4] Besides the sodium complex mentioned above, we prepared two complexes with $Li^{\oplus}$ and one with $K^{\oplus}$. Table 1 includes their composition and colours.

---

*) Notations : Cyur^{I}, Cyur^{IV} and Cyur^{III} indicate the mono-, di-, and trianion of cyanuric acid.

[1] L. Tchugaeff, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 1973 (1907).

[2] H. Ley and F. Werner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **46**, 4040 (1913).

[3] A. Ostrogovich and G. Ostrogovich, *Atti del Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata*, Sardegna, Maggio e Giugno, 1935; *Chem. Zentr.*, **1937**, I, 2146.

[4] G. Ostrogovich and M. Nuțiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 1123 (1971).

Table 1

Composition and the colours of the hydrates and anhydrous complexes

	Composition of hydrates	Colour	Composition of the anhydrous	Colour
I	$[\text{Cu}\,(\text{Cyur}^{\text{III}}].\text{Li}.2\text{H}_2\text{O}^{*})$ (new)	light-blue	$[\text{CuCyur}^{\text{III}}]\text{Li}$	light green
II	$[\text{Cyur}^{\text{II}}\,\text{CuCyur}^{\text{I}}\,]\text{Li}.2\text{H}_2\text{O}$(new)	reddish violet	$[\text{Cyur}^{\text{II}}\,\text{CuCyur}^{\text{I}}]\text{Li}$	jade-green
III	$[\text{CuCyur}_4^{\text{I}}]\text{Na}_2.6\text{H}_2\text{O}$ (known) [2],	reddish violet	$[\text{CuCyur}_4^{\text{I}}]\text{Na}_2$	blue [3], violet[3]
IV	$[\text{CuCyur}_4^{\text{I}}]\text{K}_2.6\text{H}_2\text{O}$ (new)	sky-blue	$[\text{CuCyur}_4^{\text{I}}]\text{K}_2$	pink-violet

*) $\text{Cyur}^{\text{I}} = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_2^-$; $\text{Cyur}^{\text{II}} = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}^{2-}$; $\text{Cyur}^{\text{III}} = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3{}^{3-}$

Both (III) and (IV) complexes have a composition corresponding to those of the biuretic type, but only (III) has the characteristic colour of this type, namely violet. As the number of the water molecules is the same in both cases, it seems that the volume of the alkaline cation would determine their bond and the inner constitution of these complexes. In the succinimide series the situation is reversed : the pentahydrate complex with sodium is blue, while the hexahydrate complex with potassium is violet. But the pentahydrate of the copper(II)-sodium succinimide turns into the biuretic type again by dehydration, like the copper(II)-potassium cyanurate.

As concerns lithium, the copper-succinimide complex has the composition of biuretic type, although it is blue. Two copper(II)-lithium complexes have been obtained with the cyanuric acid, both having compositions wholly different from that of the biuretic type, but one of them, (II), having the characteristic red-violet colour. It results, thus, that the variability of the constitution, depending on the volume of the alkaline cation, does not act strictly parallel in the two series, their constitution being obviously determined by the nature of the imidic anionic ligand.

In order to elucidate these complex problems we have, at first, elaborated a systematical study regarding the way in which water is lost in the cyanuric complexes obtained by us, as well as in the copper(II)-sodium cyanurate, which has been studied only qualitatively from this point of view. [3] It has been established that (II) loses the two water molecules difficultly, the violet colour changing into jade-green. There are important resemblances between this complex and the pyridine-copper(II)-cyanurate, $\text{Cyur}^{\text{II}}\,\text{CuPy}_2.\,\text{H}_2\text{O}$, studied in a previous note. [5] The latter one loses the two pyridine molecules at 220° (with an activation energy of 36.7 kcal/mol). In complex (II) the water molecules might coordinate with copper as pyridine does.

As concerns complex (IV), it loses very difficultly the six water molecules, namely successively. The lower hydrates could not be isolated as they are unstable at their formation temperatures. But all are grey-green in colour. The last water molecule is strongly bound and by its removal a total change in colour appears, the anhydrous substance being pink. As in the case of the succinimidic copper-sodium complex,[4] not all water molecules are bound in the same way.

---

[5] G. Ostrogovich and M. Nuţiu, *Bul. Şt. Tehn., seria Chimie, Inst. Politehnic Timişoara*, **16**, 000 (1970).

EXPERIMENTAL

Preparatory data

All the complexes have been prepared by treating the saturated solutions of alkaline cyanurates (approx. 1.5% $LiCyur^{I}$ and approx. 0.2% $KCyur^{I}$) at a pH of about 7.5 and a temperature of 35°, with copper(II)-sulphate (conc. solution), in the mole ratio 4 : 1. For obtaining complex (III) data from literature,[3] have been used.

The molecular formulae of the obtained complexes have been established by complete chemical analysis, determining the cyanuric acid as a melamine cyanurate,[6] the copper electrogravimetrically, the alkaline metal gravimetrically (as sulphate) and, the water thermogravimetrically. The analytical results are listed in table 2.

After a long standing (about one month) in its mother liquor, (I) changes into (II), but if vigourously stirred while copper(II) sulphate is added, complex (II) is obtained immediately.

The derivatograms have been recorded by a Paulik-Paulik-Erdey Derivatograph, with a heating rate of 5.5°/minute.

The activation energies have been calculated according to Carroll and Freeman.[7]

RESULTS AND DISCUSSIONS

The derivatograms of the four complexes are presented in figures 1–4 and table 3 comprises their water loss reactions and activation energies.

For complex (I) the loss of water takes place in two stages: the first water molecule is eliminated between 60–120° (segment AB in Fig. 1) and the second one between 120–220° (segment BC). The second reaction is intensely endothermal and needs a greater activation energy.

The anhydrous product is light green. This complex has nothing in common with the biuretic complexes.

In complex (II) the water molecules are strongly bound. Their removal starts at 213° and ends at 290° (Fig. 2, segment AB). Water is eliminated in a single stage, with an activation energy of 36.7 kcal/mol and with the change in colour, from red-violet into jade-green. In this case the biuretic type seems to appear (although with an untypical composition) in the hydrate state, but not in the anhydrous state.

The way complex (III) loses water has been carefully but only qualitatively studied by Ostrogovich and Ostrogovich.[3] The derivato-

---

[6] S. N. Kazarnovski and O. I. Lebedeev, *Tr. Gorkovsk. politehn. in-ta*, 11 (3), 52 (1955); *Ref. Zhur. Khim.*, **1957** (6), 19739; *C. A.* **52** 2832 (1958); L. Nebia, F. Guerrieri and B. Pagani, *Chimica e Industria*, **39**, 81 (1957).

[7] E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

Table 2

Analytical data of the complexes

Compound	Nitrogen %		Cyanuric acid %		Copper %		Alkaline metal %		Water %	
	required	found	required	found	required	found	required	found	required	found
(I) $[CuCyur^{III}]Li.2H_2O$	—	—	54.21	53.80 53.91	27.32	26.89 26.96	2.98	3.10 3.03	15.48	15.19
(II) $[Cyur^{II}CuCyur^{I}]Li.2H_2O$	23.22	23.06 22.98	70.55	70.51 70.48	17.56	17.19 17.21	1.91	1.91 2.01	9.94	9.78
(IV) $[CuCyur_4^{I}]K_2.6\,H_2O$	22.04	21.65 21.73	—	—	8.33	8.42 8.50	10.23	10.18 10.60	14.17	14.12

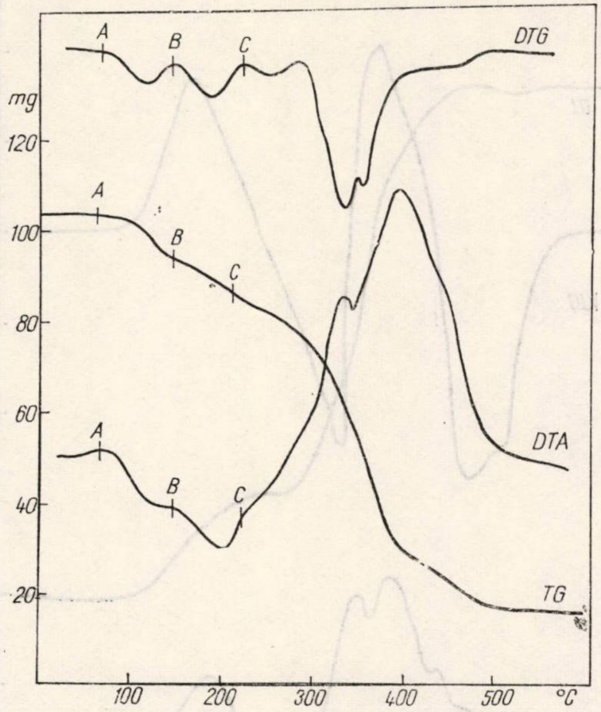


Fig. 1. — Derivatogram of the complex [$CuCyur^{III}$]Li . 2 H_2O.

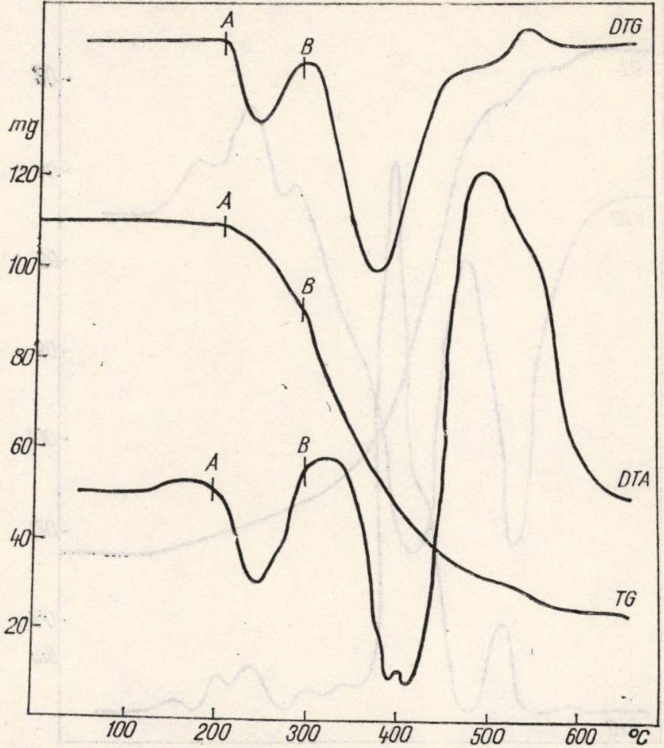


Fig. 2. — Derivatogram of the complex [$Cyur^{II}CuCyur^{I}$] Li . $2H_2O$.

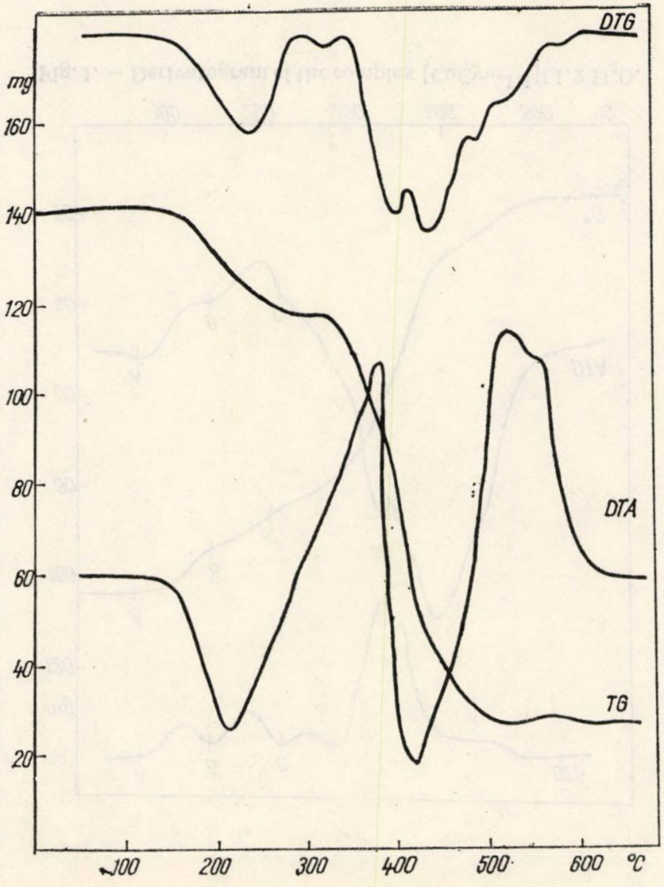


Fig. 3. — Derivatogram of the complex $[CuCyur_4^{I}][Na_2 . 6H_2O$.

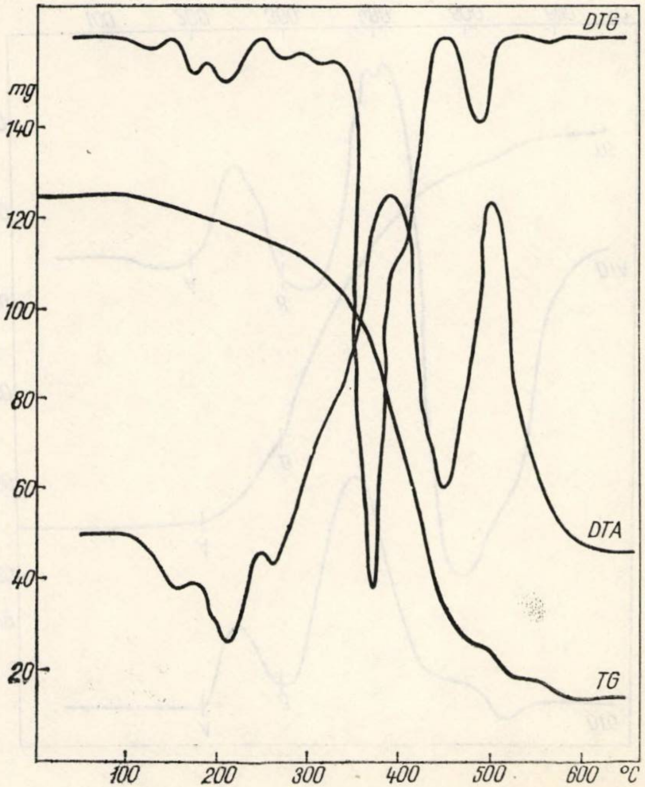


Fig. 4. — Derivatogram of the complex $[CuCyur_4^{I}]$ $K_2 . 6H_2O$.

graphical study confirms once more that water is strongly bound and it allowed us, also, to determine the activation energy of the water loss reaction. The value of this energy is unexpectedly high for a dehydration reaction : 52.0 kcal/mol.

Table 3

Water loss reactions of the studied complexes and their activation energies

	Reaction	E(kcal/mol)
Ia	$[CuCyur^{III}]Li.2\,H_2O \rightarrow [CuCyur^{III}]Li.H_2O + H_2O$	16.2
b	$[CuCyur^{III}].Li.H_2O \rightarrow [CuCyur^{III}]Li + H_2O$	23.7
II.	$[Cyur^{II}\ CuCyur^{I}\ ]Li.2H_2O \rightarrow [Cyur^{II}\ CuCyur^{I}\ ]Li + 2\,H_2O$	36.7
III.	$[CuCyur_4^{I}]Na_2.6\,H_2O \rightarrow [CuCyur_4^{I}]Na_2 + 6\,H_2O$	52.0
IV. a	$[CuCyur_4]\,K_2.6\,H_2O \rightarrow [CuCyur_4]K_2.5H_2O + H_2O$	10.0
b	$[CuCyur_4]\,K_2.5\,H_2O \rightarrow [CuCyur_4]\,K_2.4\,H_2O + H_2O$	27.4
c	$[CuCyur_4]\,K_2.4\,H_2O \rightarrow [CuCyur_4]\,K_2.3\,H_2O + H_2O$	114.3
d	$[CuCyur_4]K_2.3\,H_2O \rightarrow [CuCyur_4]\,K_2.2\,H_2O + H_2O$	20.9
e	$[CuCyur_4]\,K_2.2\,H_2O \rightarrow [CuCyur_4]\,K_2.H_2O + H_2O$	96.5
f	$[CuCyur_4]\,K_2.H_2O \rightarrow [CuCyur_4]\,K_2 + H_2O$	202

Finally the product (IV) presents a very complex and interesting process of water loss. As it is seen from the derivatogram (Fig. 4) on the TG curve the elimination of water appears as a continuous process. But six successive reactions appear distinctly on the DTG curve (see Table 3).

The removal of the first water molecule is easy and even from the beginning the light-blue colour changes into grey-green. This colour is the same for all lower hydrates. Each following water molecule is eliminated difficultly, at a slow rate and a reaction starts even before the previous one has ended. For the elimination of the last water molecule an enormous activation energy is necessary. This reaction takes place at 220°, but the anhydrous product begins to decompose immediately, so that its obtaining is very difficult, but then it is perfectly stable at ordinary temperature.

The fact that the elimination of the third water molecule is characterized by a very great activation energy, after which the elimination of the fourth one is achieved very rapidly, suggests that in this stage a first modification in constitution takes place. However, for the time being, we lack any clue as to its significance, since the colour remains unchanged. At any rate it certainly appears that a deep modification of the constitution takes place in the moment in which the last water molecule is eliminated, when the colour suddenly changes into pink, thus the biuretical type from which all the hydrates are exceptions, being formed.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 9, 1473–1479 (1971)

ORSZÁGOS MŰSZAKI K… DOKUMENTÁCIÓS … 188…

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

I. ZUGRĂVESCU et L. STOICESCU-CRIVETZ, **Polimeri heterociclici** (Polymères hétérocycliques), 1971, 190 p., 9,50 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1962 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEȚIE et V. MICUȘAN, **Analiza imunochimică. Teorie și practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari și virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 3 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compușilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. V. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p,. 4 pl., 30 lei.

1971 NOV 24

I.P.I. c. 2431

43 426

Lei 25.—

F 1103

04

[illegible]

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 16
N° 10
Octobre 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

16, *10*, 1481–1622 (1971), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

I. G. MURGULESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. EM. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; Pr G. OSTROGOVICH, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, D. I. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à Întreprinderea de Comerț Exterior — LIBRI. Boîte postale 134 — 135, Bucarest, Roumanie.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS 1893

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 16, N° 10 Octobre 1971

Page

I. G. MURGULESCU and IOANA DEMETRESCU, Kinetics of the reactions between benzyl bromide and primary isoalcohols . . . . 1483–1488 R

MIHAELA HILLEBRAND, O. MAIOR and V. EM. SAHINI, Radical cation-dimer equilibrium in strongly acidic solutions of phenoxaselenine . . . 1489–1492 R

O. CONSTANTINESCU, I. PASCARU and E. SEGAL, Contributions to the structure study of Cu(II) chloride complexes with pyridine and β-picoline 1493–1498 R

M. E. MACOVSCHI, Photometric determination of gold with oxine . . . . 1499–1501 R

P. SPACU and ILEANA ALBESCU, Contributions to the study of lanthanides with biguanide derivatives. II. Neodium compounds with paludrine . . 1503–1512

VIJAY MOHAN BHATNAGAR, Synthesis, X-ray and infrared studies of lead phosphates 1513–1528

IOANA ONACA, I. SOLACOLU et D. SĂNDULESCU, Le dosage spectrophotométrique de l'alkylarylsulfonate de sodium dans le disan . . . . . . 1529–1535 R

P. BALTĂ and EUGENIA BALTĂ, Estimation by calculus of the polymer distribution in sodium-silicate glasses 1537–1546

CR. SIMIONESCU, SVETLANA DUMITRESCU et MARIA GROVU, Etude de la polymérisation des dérivés acétyléniques. VIII. Méthode photocolorimétrique pour la recherche des polymères acétyléniques 1547–1554

ECATERINA CIORĂNESCU, AURORA BUCUR, M. BANCIU, F. BADEA, M. ELIAN and C. D. NENITZESCU, Carbonium ion reactions. VII. Deamination reactions in dibenzocycloheptane and dibenzocyclooctane systems 1555–1566

ALICE MARIE GLATZ, ALEXANDRU C. RĂZUŞ, FLORIN BADEA et C. D. NENITZESCU, Condensations d'acides insaturés sur le benzène, catalysées par le chlorure d'aluminium. III. Condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique . . . . 1567–1577 R

ALICE MARIE GLATZ, ALEXANDRU C. RĂZUŞ, MIHAI ELIAN et C. D. NENITZESCU, Condensations d'acides insaturés sur le benzène catalysées par le chlorure d'aluminium. IV. Condensation de l'acide cyclobutylidène-acétique 1579–1589

MARIA BRUMĂ, LEONIA STOICESCU-CRIVETZ et I. ZUGRĂVESCU, Poly-1,3,4,-oxadiazoles. VIII. Poly-1,3,4-oxadiazoles-amides-imides 1591–1599

Page

A. BALOG, D. BREAZU, C. DAICOVICIU, E. VARGHA, LUCIA BEU and F. GÖNCZY, Peptides. XI. The use of serine n-protected with β-dicarbonyl compounds in the peptide synthesis 1601–1611

M. RĂILEANU, C. VOLANSCHI, ILEANA RADULIAN, MARINA OLTEANU and H. CĂLDĂRARU, Donor-acceptor complexes. II. Charge transfer complexes of 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5-oxide and 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5,5-dioxide with benzidine, α-and β-naphthyl-amine, N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine and piperidine 1613–1618

COMPTES RENDUS 1619–1621

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1483–1488 (1971)

KINETICS OF THE REACTIONS BETWEEN BENZYL BROMIDE AND PRIMARY ISOALCOHOLS

I. G. MURGULESCU and IOANA DEMETRESCU

Received May 15, 1971

The kinetics of the reactions between benzyl bromide and isobutyl, isopentyl and isooctyl alcohols was studied, in the temperature range 60–90°. The results were compared to those for the reactions between benzyl bromide and alcohols of the normal series.

INTRODUCTION

The benzyl bromide solvolysis,[1-3] which is of bimolecular nucleophylic substitution type, was less studied than the solvolysis of other halides. The present study aimed at completing with new experimental data the picture on the behaviour of the dipole-dipole reactions in solution.

EXPERIMENTAL

Schuchardt benzyl bromide and Merck isoalcohols were used. The water in the isoalcohols was titrated with Karl Fischer's reagent, the following quantities being found : 0,39 % in isobuthyl alcohol, 0,38 % in isopentyl alcohol, and 0,31 % in isooctyl alcohol.

The solutions of hydrobromic acid in the isoalcohols were obtained by heating a very concentrated solution (63 %, 1.73 g/cm^3 Riede[1]) of hydrobromic acid in water; because of the decreasing solubility of the gas with temperature, the obtained gaseous HBr was passed through drying tubes and caught in the alcohol cooled with ice. The water in alcohol was dosed both before and after the acid was solved in alcohol, and was found to be unchanged. The time variation of the concentration was followed up, in the case of the reactions between benzyl bromide and butyl and pentyl isoalcohols, by a direct conductometric method, using calibration curves, previously determined for all working temperatures. We give, for example, in fig. 1, the plot of the specific conductivity as a function of the concentration of HBr in isopentyl alcohol, at various temperatures. The acid in alcohol was dosed by titration with sodium methoxide 0.195m. The concentration of the methoxide was in turn determined by titration with HCl 0.1 n. Two conductivity cells with very different constants, simultaneously introduced in the thermostat, were used.

It could be noticed that the conductivities of HBr in alcohols[4] and in the corresponding isoalcohols are about the same. This fact could be accounted for by the structural similitude of the solvents; on the other hand the fact that the specific conductivity of HBr is smaller in isoalcohol than in the corresponding normal alcohol could be explained by steric hindrances. However, the values obtained for the conductivity both in normal and in isoalcohols, confirm the premise of an anomalous mobility of the proton which leads to a H^+ conductivity greater than that of the other ions.

---

[1] H. Von Halban and W. Gast, Z. *phys. Chem.* **91**, 591 (1916).

[2] J. W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1134** 987.

[3] I. G. Murgulescu and I. Demetrescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 141 (1970).

[4] I. Demetrescu, *Rev. Roumaine Chim*, **14**, 1225 (1969).

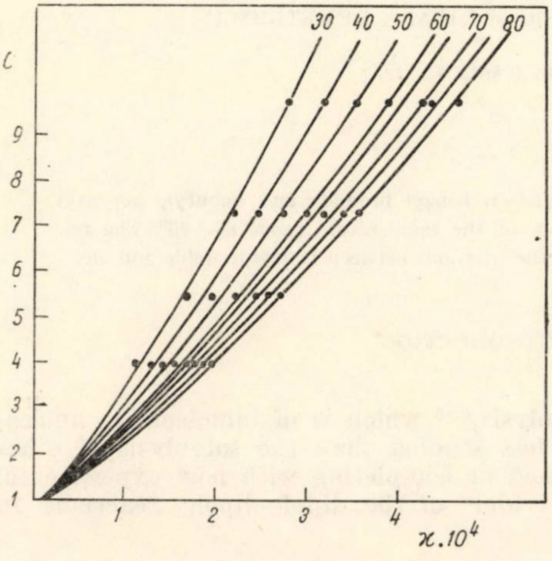


Fig. 1. — Calibration curves for HBr in $iC_5H_{11}OH$ at various temperatures.

Because of the large errors which affect the determination of the HBr concentration in isooctylic alcohol, this reaction was followed up by titration. We used reaction vessels with two compartments, closed by fire, and directly introduced into the thermostat. The titrations were carried out with sodium methoxide in the presence of phenolphthalein. The concentration of the methoxide of 0.66 n, was determined by titrating with hydrochloric acid 0.1n, in the presence of phenolphthalein.

RESULTS

The reaction

$$C_6H_5CH_2Br + ROH \rightarrow C_6H_5CH_2OR + HBr$$

is a tipically bimolecular one, but because of the existence of a partner in excess, the alcohol, it becomes pseudomonomolecular, obeying the equation:

$$k = \frac{2.303}{bt} \log a/a - x.$$

where x is the diminution of concentration of the reactants and a and b their initial concentrations.

In table 1 we give, as an example, the course of a determination. We have found that changing the initial concentration does not entail any change in the value of the rate constants.

Table 1

Rate constants for the system:
$C_6H_5-CH_2Br+iC_5H_{11}OH$. $T = 70°$ $a = 0.000165$ mol. cm^{-3}
$b = 0.0092$ mol. cm^{-3}

t_{min}	$\chi\, x\, 10^3$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$	x mol.cm^{-3}	$a-x$ mol. cm^{-3}	k cm^{3}mol^{-1}min^{-1}
0	0	0	0.000165	
170	1.64	0.000036	129	1.48×10^{-1}
205	1.87	43	122	1.46 ,,
225	2.05	46	119	1.45 ,,
245	2.17	49	116	1.42 ,,
265	2.3	52	113	1.43 ,,
400	3.1	69	096	1.36 ,,
425	3.24	73	092	1.38 ,,
450	3.4	76	089	1.38 ,,
480	3.59	80	085	1.30 ,,
505	3.78	85	080	1.43 ,,
600	4.25	95	065	1.40 ,,
				$K_M = 1.40\times10^{-1}$

In table 2 we list the rate constants of the studied reactions at all working temperatures. As seen the obtained values show a slight tendency of decreasing as the chain of alcohol grows longer.

Table 2

The rate constants for the system: $C_6H_5CH_2\,Br + iROH$

Alcohol	k (cm^{3}mol^{-1}sec^{-1})					
	60°	65°	70°	75°	80°	90°
iC_4H_9OH	1.13×10^{-3}	1.70×10^{-3}	2.41×10^{-3}	3.63×10^{-3}	5.75×10^{-3}	—
$iC_5H_{11}OH$	1.04×10^{-3}	1.56×10^{-3}	2.34×10^{-3}	3.50×10^{-3}	5.24×10^{-3}	—
$iC_8H_{17}OH$	—	4.36×10^{-4}	6.31×10^{-4}	9.77×10^{-4}	1.26×10^{-3}	2.51×10^{-3}

As regards the activation energy of the reactions with alcohols and isoalcohols one could see that for the systems for which we have data, the values are very close. In table 3 we give the values of the activation energies and preexponential factors.

Table 3

Activation energies for the system: $C_6H_5CH_2\,Br + ROH$

	Butyl alcohol		Pentyl alcohol		Octyl alcohol	
	normal	iso	normal	iso	normal	iso
Energy	20140	20100	—	19200	—	18500
log A	10.40	10.72		9.63		8.55

In figure 2 a plot of log k versus $1/T$ is given. One can notice that for all alcohols, within limits of experimental errors, the graphs are straight lines, nearly parallel to each other, and with relative short intervals between them. This proves that the length of the chain of isoalcohols has little influence on the rate constant, as long as no change occurs in the reactivity of the reactant group.

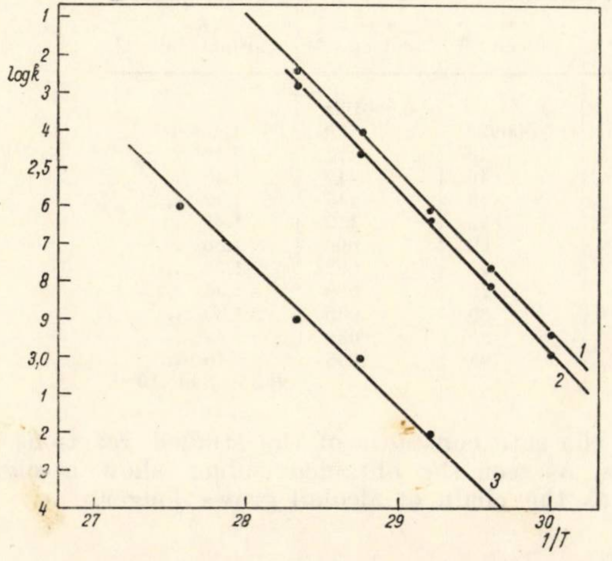


Fig. 2. — Alcoholysis reactions of benzyl bromide

1. Isobutyl alcohol; *2.* Isoamyl alcohol; *3.* Isooctyl alcohol.

However, the reaction with the isooctyl alcohol could be followed up only to a conversion of 15%, because at greater values we have found a continuous diminution of the hydrobromic acid concentration. The reaction vessel being perfectly closed up, the acid being not able to evaporate, we could suppose that it is consumed in another parallel reaction.

To check this, we titrated the solution after it had rested a long time and we found that the acidity was zero; dosing of the water showed its rise in the reaction system in comparison with the initial moment. This fact supports the idea that the acid formed in the alcoholysis reaction of benzyl bromide and isooctyl alcohol could be consumed by reacting with the isooctyl alcohol. As it is well known [5-7] reactions between acids and alcohols have a very slow rate; Grunwald and Winstein [5] followed up the reaction between hydrobromic acid and ethyl alcohol at 55° during 240 hours and found that this reaction has no weight in the case of alcoholysis reactions, which are completed within maximum 20 hours. However, the reaction between benzyl bromide and isooctyl alcohol, in which only a conversion of 9–10% is achieved after

---

[5] E. Grunwald and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2051 (1947).

[6] S. Kilpi, *Z. phys. Chem.*, **141 A**, 424 (1929).

[7] S. Kilpi, *Z. phys. Chem.*, **166 A**, 285 (1933).

20 hours, the reaction between the resulting hydrobromic acid and the isooctyl alcohol can possibly compete with the initial reaction system. According to the mechanism of reaction this could be :

$$C_6H_5CH_2Br + iC_8H_{17}OH \rightarrow C_6H_5CH_2OC_8H_{17} + HBr$$

$$HBr + iC_8H_{17}OH \rightarrow H_2O + C_8H_{17}Br$$

The same mechanism was proposed for the alcoholysis of benzyl chloride.[8]

It is unlikely that the first reaction represent an equilibrium, because in the other systems with alcohols with shorter chains, this fact could not be evinced, though the reactions were followed up to a very high conversion.

It also appears that the resulting $C_8H_{17}Br$ should react with the alcohol ; the weight of this reaction is perhaps very small, when taking into account the reactivity of $C_8H_{17}Br$ as compared with that of the benzyl bromide.

To render evident the influence of electrostatic interactions on the rate constants, we give in figure 3 the dependence of log *k* on the ratio (D – 1)/(2D + 1), at 40°, 50° and 60° ; the same dependence in the case of normal alcohols is also given.

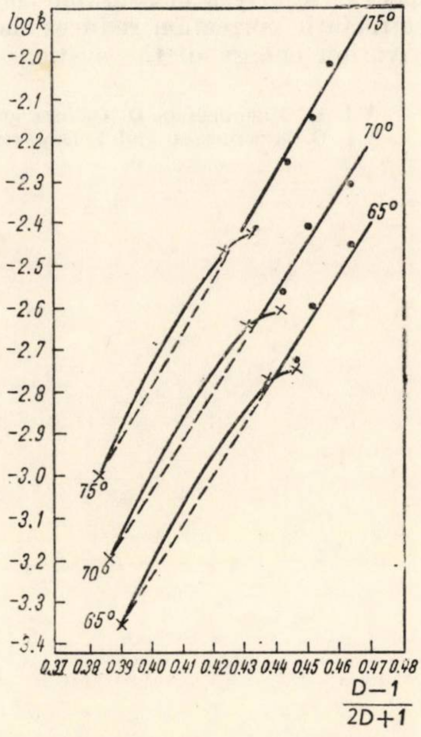


Fig. 3. — Dependence of the rate constants of the alcoholysis reactions of benzyl bromide on the dielectric constants of alcohols :

1, • normal alcohols ; *2*, × primary isoalcohols.

---

[8] C. Georgoulis and J. Landais and G. Ville, *J. Chim. phys.*, **67**, 450 (1970).

The dielectric constants of normal and isoalcohols were determined by us [9,10] using a DK RL 600 apparatus.

In the case of isoalcohols the dependence of log k on $(D-1)/(2D+1)$ is no longer linear, except for the isooctyl alcohol. For this case we can calculate the real activation energy, taking into account the interactions between dipoles, according to :

$$E = E_{\exp} + \frac{N\mu_1\mu_2}{4.18\,D\cdot 10^7 R^3}\,(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi).$$

In case of maximum correction, we get for the system containing isooctyl alcohol :

$$E = E_{\exp} + 500 \text{ cal}$$

Though the value of the correction made for the electrostatic interaction is small, it exceeds the error affecting the activation energy which is of about 2%.

Because of the small dielectric constant of isooctyl alcohol, we could expect it to give a measurable contribution to the activation energy. The electrostatic correction reduces the differences between the values of the activation energy of the systems under consideration.

---

[9] I. G. MURGULESCU, D. OANCEA and G. MINCU, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 3 (1969).

[10] I. G. MURGULESCU and I. DEMETRESCU, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 787 (1971).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1489–1492 (1971)

RADICAL CATION—DIMER EQUILIBRIUM IN STRONGLY ACIDIC SOLUTIONS OF PHENOXASELENINE

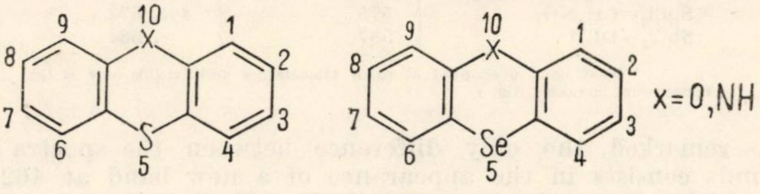
MIHAELA HILLEBRAND, O. MAIOR and V. EM. SAHINI

Physical Chemistry Department, University of Bucharest
Bdul. Republicii 13, Bucharest, Romania

Received May 22, 1971

The equilibrium between the positive radical ion and a diamagnetic dimer of phenoxaselenine in strongly acidic solutions is evinced by means of optical and E.S.R. methods.

The substitution of the sulfur by selenium in an anthracene-like heterocycle seems to leave unperturbed the electronic structure of the molecule, as it can be seen from the identity of the UV spectra of phenoxathiin and phenoxaselenine [1] and from the analogy of the spin densities in the cation radicals of phenothiazine and phenoselenazine. [2] In the present note we report that in spite of the previous remark,



phenoxathiin and phenoxaselenine behave somewhat differently in strongly acidic solutions, where the formation of a positive radical ion was expected.

EXPERIMENTAL

In order to obtain the positive radical ion, several oxidizing agents were used : H_2SO_4-96 per cent, $K_3[Fe(CN)_6]$ in $HClO_4$-70 per cent, and $SbCl_5$ in methylene chloride (D.C.M) and nitromethane (CH_3NO_2). The solutions in H_2SO_4 did not need any special cares, but for the stability of the ion in the presence of the other electron acceptors the use of an inert atmosphere and of highly anhydrised solvents were found necessary.

---

[1] M. Hillebrand and V. Sahini, unpublished results.

[2] M. F. Chiu, B. C. Gilbert and P. Hanson, *J. Chem. Soc., B*, **1970**, 1700.

The UV and visible spectra were recorded on the Beckmann DK 2 and Unicam SP 800 spectrophotometers, the concentrations being $5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$ M for H_2SO_4 and 10^{-2} M for $SbCl_5$ and $K_3[Fe(CN)_6] - HClO_4$. The visible spectrum in H_2SO_4 was obtained at different temperatures in the range of 25° – 75°.

The E.S.R. spectra were measured in the X-band, on a J.E.S. 3B spectrometer with a variable temperatures cavity; the *g* factor was measured using peroxylamine disulphonate (g = 2.0055) as a standard.

RESULTS AND DISCUSSION

The UV and visible absorption maxima of phenoxaselenine and phenoxathiin in the presence of sulfuric acid and other electron acceptors are listed in table 1.

Table 1

UV and visible absorption maxima of phenoxathiin and phenoxaselenine in strongly acidic solutions

Solvent	mμ	
	Phenoxathiin	Phenoxaselenine
H_2SO_4 UV	238 – shoulder	240 – shoulder
	244	244
	275	272
	307	312
visible	370–410	392*
	578	*462*, 584
$HClO_4 - K_3$ [(Fe (CN)$_6$]	580	*462*, 590
$SbCl_5 - CH_3NO_2$	575	*465*, 572
$SbCl_5 -$ DCM	587	, 584

* Weak band overlapped at room temperature and visible only as the temperature increased (fig. 1).

As remarked, the only difference between the spectra of both compounds consists in the appearance of a new band at 462 mμ for phenoxaselenine in all but the $SbCl_5$-D.C.M. solution.

This new band is enhanced by a higher concentration of the neutral compound, its intensity prevailing over that of the other band (578 mμ) at concentrations greater than 3.5×10^{-4} M (in H_2SO_4).

Raising the temperature from 25° till 75° a family of curves with an isosbestic point at 520 mμ was obtained, the intensity of the first band being diminished in the favour of the other (fig. 1).

We may therefore conclude that the two bands apparent in the visible region belong to two different species which are in equilibrium.

The E.S.R. spectrum of phenoxaselenine in H_2SO_4, described also by Lamotte and Berthier[3] is characterized by a large, not very intense line, with a g factor of 2.0225, consistent with the large spin-orbit coupling constant of selenium, $\xi = 1190\ cm^{-1}$.[4] The attempts to resolve the E.S.R. signal gave no results, but we observed an increase

---

[3] B. Lamotte and G. Berthier, *J. Chim. phys.*, **63**, 369 (1966).

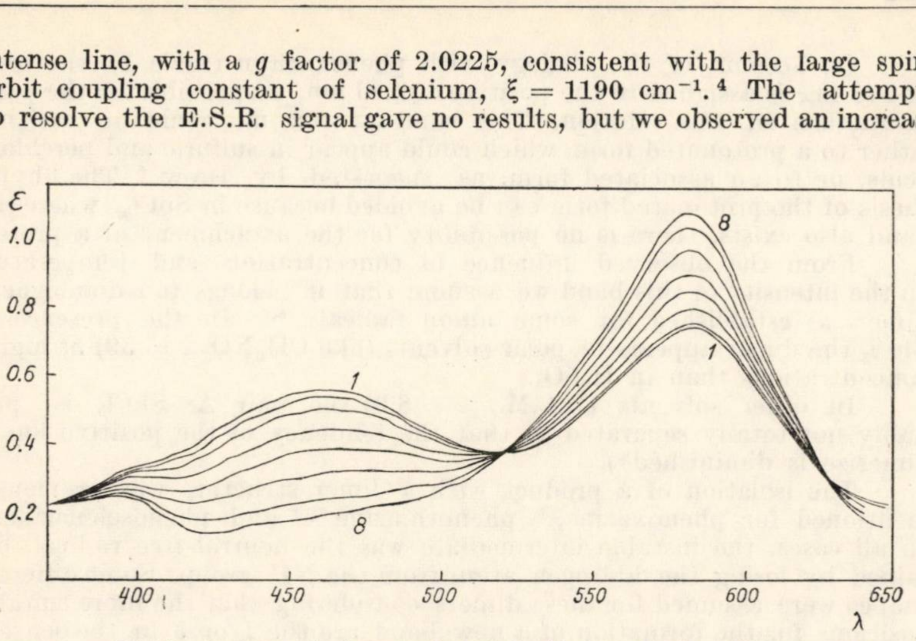


Fig. 1. — Visible spectrum of phenoxaselenine 3×10^{-4} in H_2SO_4 — 96% at different temperatures :
1) 25° ; 8) 75°.

of the signal intensity as the temperature raised (fig. 2) and its disappearance by lowering the temperature.

This behaviour proves that from the two species present in solution, one is paramagnetic and the other diamagnetic, this being more stable at low temperature.

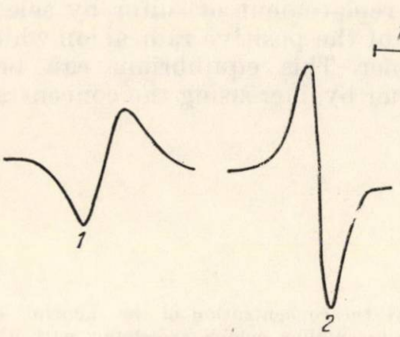


Fig. 2.— E.S.R. spectrum of phenoxaselenine in H_2SO_4 :
1) 25° ; 2) 50°.

---

[4] W. Kauzmann, "Quantum Chemistry" Academic Press Inc. Publishers, New York 1957, p. 361.

On account of the analogy with phenoxathiin (table 1), the band at 578 mμ is assigned to the positive radical ion, responsible for the paramagnetism of the solution. The band at 462 mμ could be assigned either to a protonated form, which could appear in sulfuric and perchloric acids, or to an associated form, as suggested by Drew.[5] The hypothesis of the protonated form can be avoided because in $SbCl_5$, where this band also exists, there is no possibility for the attachment of a proton.

From the observed influence of concentration and temperature on the intensity of this band we assume that it belongs to a diamagnetic dimer, as established for some anion radicals.[6,7] In the presence of $SbCl_5$ the dimer appears in polar solvents (like CH_3NO_2 $\varepsilon = 39$) at higher concentrations than in H_2SO_4.

In other solvents (D.C.M., $\varepsilon = 8.9$) the pair $Ar^+SbCl_5^-$ is probably not totally separated so that the tendency of the positive ion to dimerize is diminished*).

The isolation of a product with a dimer structure was previously mentioned for phenoxazine,[8] phenothiazine[9,10] and phenoselenazine.[10] In all cases, the instable intermediate was the neutral free radical, obtained by losing the hidrogen atom from the NH group. Some different shapes were assumed for these dimers considering that the more suitable positions for the formation of a new bond are the I or 3 in the benzene rings, characterized by a high electron density.

A different structure was claimed by Silberg[11] for a dimer obtained from octachlorphenothiazine, the link between the two radicals being made through the nitrogen atoms.

The higher *g* value obtained for the phenoxaselenine cation-radical (2.0225), compared to that of phenoseleneazine cation (2.0161)[2] points out, that in our case the odd electron is more strongly localised on the selenium atom, the positions in the benzene cycles being less active. We are therefore suggesting that the two radicals should be linked by the selenium atoms.

In conclusion the replacement of sulfur by selenium determines a decrease in the stability of the positive radical ion which is in equilibrium with a diamagnetic dimer. This equilibrium can be shifted towards the formation of the dimer by increasing the concentration or by lowering the temperature.

---

*) Increasing much more the concentration of the neutral compound the solution in D.C.M. developed also the green-olive colour associated with the dimer band, but this is followed by the formation of a precipitate and the recording of the spectrum was not possible.

[5] K. Drew, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1058.

[6] N. Hirota and S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2538 (1964).

[7] K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 553 (1964).

[8] H. Musso, *Chem. Ber.* **92**, 2862 (1959).

[9] R. Foster and P. Hanson, *Biochim., Biophys. Acta*, **112**, 482 (1966).

[10] Yonichi Tsujino, *Tetrahedron Letters*, **38**, 4111 (1968).

[11] I. Silberg, Thesis, Cluj (1970).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1493–1498 (1971)

CONTRIBUTIONS TO THE STRUCTURE STUDY OF Cu(II) CHLORIDE COMPLEXES WITH PYRIDINE AND β-PICOLINE

O. CONSTANTINESCU*, I. PASCARU* and E. SEGAL**

* Institute of Atomic Physics, P.O.B. 35, Bucharest
** Chair of Physical Chemistry, University of Bucharest
Bd. Republicii 13, Bucharest, Romania

Received November 5, 1970

The results of a study by thermogravimetric analysis, debyegrams and ESR spectra of Cu(II) chlorides complexes with pyridine and β-picoline are presented.

The study of thermal stability of some complexes formed by chlorides of divalent transition metals with pyridine and substituted pyridine[1-3] showed that their decomposition takes place in steps following the scheme :

$$\mathrm{Me^{II}\,L_4\,Cl_2 \rightarrow Me^{II}\,L_2\,Cl_2 \rightarrow Me^{II}\,LCl_2 \rightarrow Me^{II}\,L_{2/3} \rightarrow Me^{II}\,Cl_2} \qquad \text{(I)}$$

which is found again in most systems already studied.

We have considered interesting to carry through such a study for the Cu(II) chlorides complexes with pyridine and picolines, merely because according to recent data obtained by Bowman and Rogers,[4] the decomposition of the bis-pyridine complex of Cu(II) chlorides in a nitrogen flow takes place in a single stage only between room temperature and 500°, the phenomenon being accompanied by a charge transfer.

In this note we present the results obtained by the study of the decomposition of Cu(II) chlorides complexes with pyridine and β-picoline showing the intermediate complexes and their partial structural characteristics.

---

[1] J. R. Allan, D. H. Brown and D. W. A. Scharp, "Proceedings of the First International Conference on thermal Analysis", Aberdeen, Scotland, p. 138, Mc. Millan & Co. Ltd, London.

[2] I. G. Murgulescu, E. Segal and D. Fătu, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **27**, 2677 (1965).

[3] N. Hurduc, L. Odochian, E. Segal and I. A. Schneider, *Z. Phys. Chem.* (*Leipzig*) **237**, 90 (1968).

[4] P. B. Bowman and L. B. Rogers, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **28**, 2215 (1966).

EXPERIMENTAL

$Cu^{II}py_2Cl_2$ and $Cu(\beta\text{-}pyc)_2Cl_2$ were synthesized by the methods described in literature,[5] by the action of pyridine or β-picoline on a saturated solution of Cu(II) chloride.

The complexes with a smaller content of ligand were obtained by thermal decomposition of the two initial complexes.

The thermogravimetric (TG), thermogravimetric derivated (DTG) and temperature curves (T) were recorded with a MOM Budapest derivatograph of Paulik-Paulik-Erdey type.

The Debye-Scherrer diagrams were performed with a TUR M.60 apparatus. The K_α-radiation emitted by a copper anode has been used.

ESR spectra were recorded using a spectrograph which operated in X-band, having a high frequency modulated magnetic field (171 kc/s). For determining the spectroscopic splitting factor g, $CuSO_4$ and potassium peroxylamine disulphonate were used as standards.

RESULTS AND DISCUSSION

The derivatograms corresponding to the thermal decomposition of bis-pyridine and bis-β-picoline of Cu(II) chlorides complexes are given in figure 1.

These obviously show that the decomposition of the above mentioned complexes takes place in steps following the scheme :

$$Cu^{II}\,L_2\,Cl_2 \rightarrow Cu^{II}\,LCl_2 \rightarrow Cu^{II}\,L_{2/3}\,Cl \rightarrow Cu^{II}\,Cl_2 \qquad (II)$$

which fits the general scheme (I), starting from the complex with two ligand molecules. In other words, instead of a single step obtained in a nitrogen flow, the loss of volatile component of the bis-pyridine and bis-β-picoline complexes of Cu(II) chloride in the air, occurs by intermediate processes which develop successively with the temperature increase.

The non-continuous character of the thermogravimetrical and thermogravimetrical-derivative curves, as well as the amount of ligand eliminated in different decomposition steps, prove certainly the existence of all the intermediate complexes from the sequence (II). Moreover, the comparison of the Debye-Scherrer diagrams show that all complexes of the above mentioned sequence, crystallize in different lattices.

The ESR spectra of pyridine and β-picoline complexes of Cu(II) chlorides are given in figures 2 and 3. The $Cu\,Py_2Cl_2$ complex, powder, presents an anisotropical ESR spectrum (fig. 2 a) which analysed by Kneubühl[6] method, leads to the following g values :

$$g_{\parallel} = 2.228$$

$$g_{\perp} = 2.059.$$

---

[5] J. SCHROEDER, "Reaktionen von Metallsalzen in Pyridin", Dissertation Giessen, 1901, p. 25, cited by G. SPACU, Doctoral thesis, University of Jassy, 1916.

[6] F. K. KNEUBÜHL, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1074 (1960).

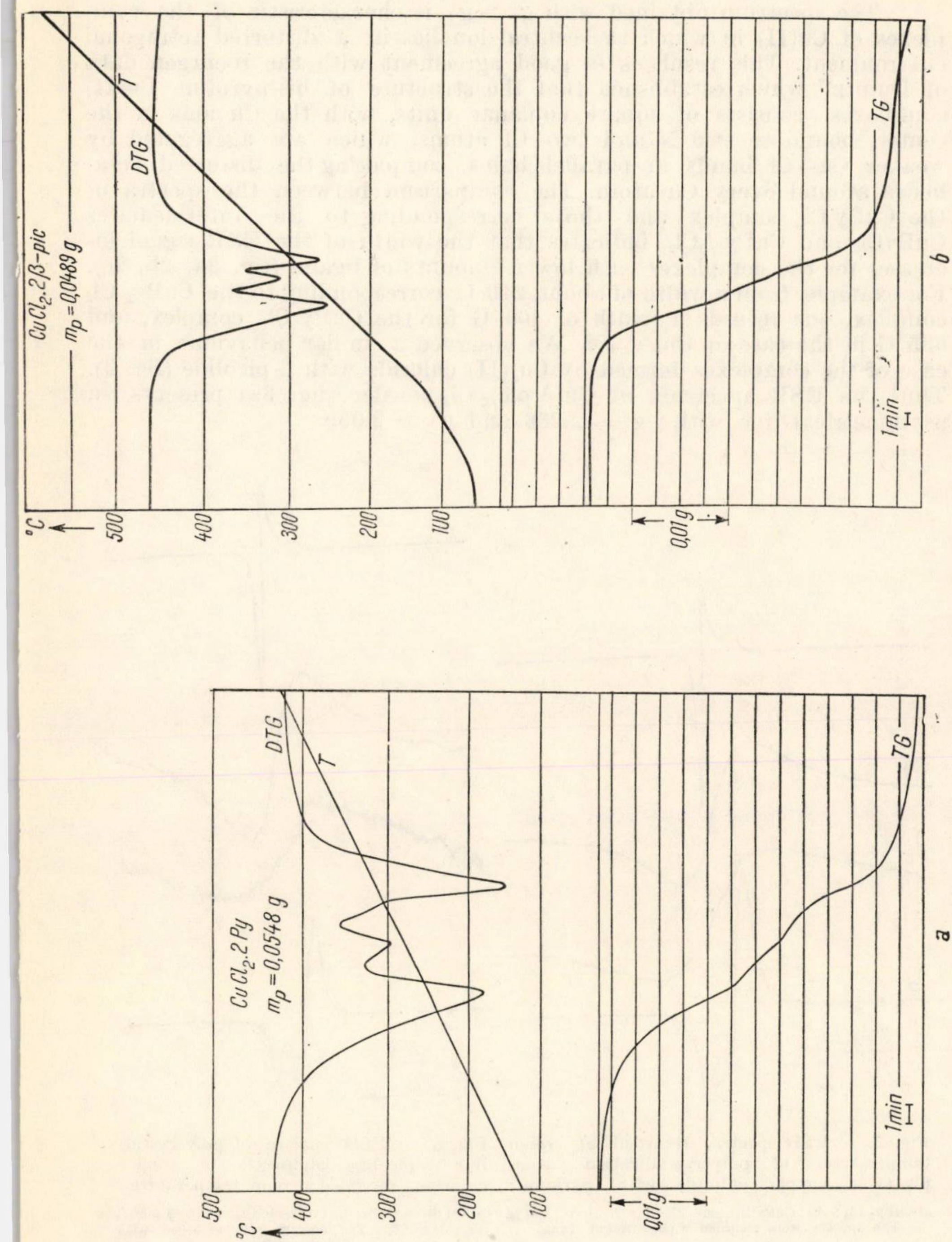


Fig. 1. — Derivatograms corresponding to the decomposition of bis-pyridine complex (fig. 1 a) and of bis-β-picoline complex (fig. 1 b) copper chloride.

The spectrum obtained with $g_{\parallel} > g_{\perp}$ is characteristic of the complexes of Cu(II) in which the central ion lies in a distorted tetragonal environment. This result is in good agreement with the roentgen data of Dunitz[7] which established that the structure of bis-pyridine Cu(II) complexes consists of square coplanar units, with the Cu ions in the center, bound to two N and two Cl atoms, which are aggregated by weaker Cu—Cl bands in parallel chains, completing the distorted octahedra around every Cu atom. The comparison between the spectra of the $CuPy_2Cl_2$ complex and those corresponding to the intermediates $CuPyCl_2$ and $CuPy_2/_3Cl_2$, indicates that the width of the ESR signal increases for the complexes with lower amounts of ligand (fig. 2a, 2b, 2c). For example, from a width of about 210 G corresponding to the $CuPy_2 Cl_2$ complex, one records a width of 400 G for the $CuPy Cl_2$ complex, and 635 G in the case of $CuPy_{2/3}Cl$. We observed a similar behaviour in the case of the complexes formed by Cu (II) chloride with β-picoline (fig. 3). Thus the ESR spectrum of $Cu(\beta\text{-pic})_2 Cl_2$ powder (fig. 3a) presents an asymmetrical line with : $g_{\parallel} = 2.236$ and $g_{\perp} = 2.039$.

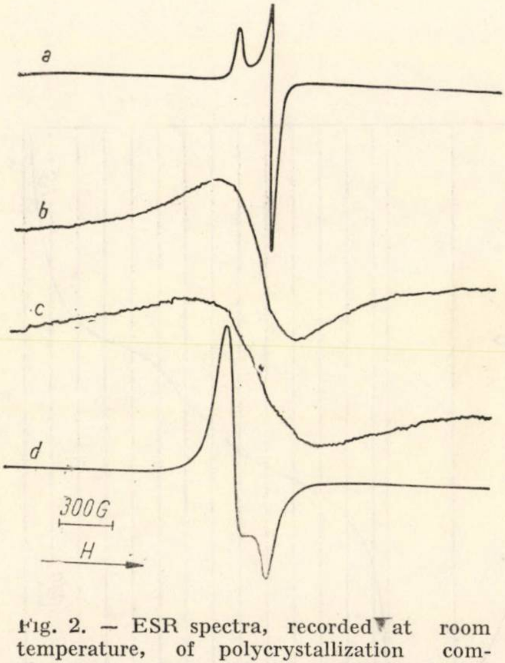


Fig. 2. — ESR spectra, recorded at room temperature, of polycrystallization complexes of copper chloride with pyridine :

a) $CuPy_2 Cl_2$; b) $CuPyCl_2$; c) $CuPy_2/_3Cl_2$; d) $CuCl_2$. The spectra were recorded with different gains.

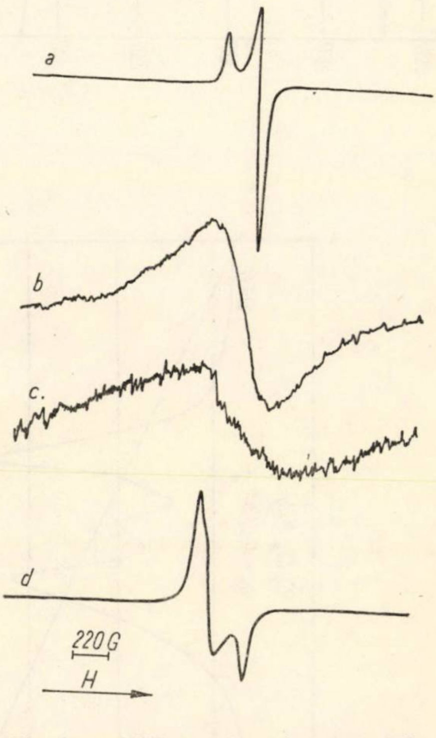


Fig. 3. — ESR spectra of polycrystalline β-picoline complexes of copper chloride, recorded at room temperature :

a) $Cu (\beta\text{-pic})_2 Cl_2$; b) $Cu (\beta\text{-pic})Cl_2$; c) $Cu (\beta\text{-pic})_2/_3 Cl_2$; d) $CuCl_2$. The spectra were recorded with different gains.

---

[7] J. D. Dunitz, *Acta cryst.*, **10**, 307 (1957).

The differences in the *g*-values recorded in the case of this complex in comparison with the pyridine complex can be assigned to the intervention of the substituent from the ligand molecule which influences the bond parameters between Cu and N from the ligand and therefore the ESR parameters. The width of the ESR line increases in this case also from the $Cu(\beta\text{-}Pyc)_2\,Cl_2$ complex to the $Cu(\beta\text{-}Pyc)_{2/3}/Cl_2$ ones (fig. 3a, 3b, 3c). The spectral behaviour of the studied complexes can be explained as follows : by heating Cu(II) chlorides complexes with pyridine and β-picoline some ligand is eliminated resulting in a more compact crystalline site by the approaching of the square coplanar units and by the formation of some halide bonds between them in the coordination points remained vacant, corresponding to the eliminated ligand molecules. In such conditions, the dipole-dipole interaction increases and thus the recorded broadening of the lines in the ESR spectra is brought about.[7–10] The spectra as well as the derivatograms show that the elimination of the ligand takes place in steps, by passing successively to complexes with a smaller number of ligand molecules, since the ESR spectra do not represent envelopes of some mixtures, in different ratios, of the complex with two ligand molecules and the Cu(II) chloride — the final term of the decomposition.

The analysis of the ESR spectra also showed that the number of paramagnetic centers decreases from the original complexes with two ligand molecules to the intermediate complexes that are poorer in ligand. To state precisely the behaviour of these complexes we followed by ESR the transformations undergone by $CuCl_2 2Py$ heated for a longer time to a temperature lying in the field of the pyridine loss, recording at the same time the weight variation. We worked therefore at 230°. We observed that on heating, simultaneously with the pyridine loss, the signal corresponding to the bis-pyridine complex passes into the signals which characterize the complexes that are poorer in pyridine (fig. 2b, 2c), recording also a decrease in the number of paramagnetic centers (fig. 4). Carrying on the heating, we achieved a complete loss of the pyridine and recorded an increase of the number of paramagnetic centers, the signal having the $CuCl_2$ characteristics and transforming with the temperature increase similarly to the spectrum of copper chloride.

This variation in the number of paramagnetic centers in the conditions of a thermal behaviour perfectly similar to that of the complexes corresponding to other transition elements on which the modification of the central ion's valency during the decomposition is impossible suggests in the case of copper, the thermal elimination of the pyridine results in the partial formation of some corresponding complexes with charge transfer with bivalent copper, passing into monovalent nonparamagnetic, phenomenon also mentioned by other authors.[4,11]

[8] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **77**, 1168 (1948).

[9] P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 259 (1953).

[10] P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 316 (1954).

[11] P. Spacu, O. Constantinescu, I. Pascaru, M. Brezeanu and F. Zălaru, *Z. anorg. Chem.*, **349**, 107 (1967).

After total elimination of pyridine from the complex and formation of the simple Cu(II) salt, the complexes with charge transfer of Cu(I) are also transformed into the latter, thus increasing the recorded number of paramagnetic centers (fig. 4). The initial number of paramagnetic centers in the sample, is no longer reached at, since at this temperature, a mixture of chloride with copper (I) oxide exists, a fact also proved by the reddish shade of the final compound. More detailed information about the studied complexes could have been obtained by their solving in an appropriate solvent and outlining of the superhyperfine structure of the N atoms of the ligand. In our studies we have shown that $CuPy_2Cl_2$as well as Cu $(\beta\text{-Pic})_2Cl_2$ are insoluble in the usual solvents and the attempted magnetical dilutions by using the pyridine and β-picoline complexes of cadmium as diluants did not allow to observe the superhyperfine structure under the mentioned experimental conditions.

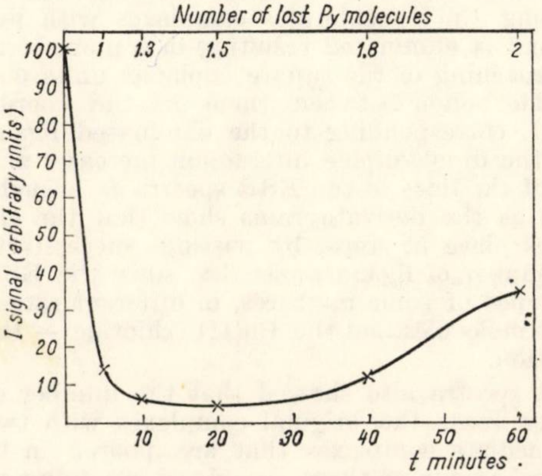


Fig. 4. — Variation of the number of paramagnetic centers on heating of the $CuCl_2$. 2Py complex at 230°.

CONCLUSIONS

1. A study by thermogravimetric analysis, debyegrams and ESR spectra of Cu (II) chlorides complexes with pyridine and β-pycoline was carried out.

2. The experimental results showed that the decomposition takes place in steps following the general sequence corresponding to the ligand loss of the pyridine and β-picoline complexes of the chlorides of transition bivalent metals.

3. The ESR spectra give some indications about an elongated tetragonal coordination of the copper ion as well as about an inner charge transfer.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1499–1501 (1971)

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GOLD WITH OXINE

M. E. MACOVSCHI

Institute of Physical Chemistry, str. Galaţi 31, Bucharest

Received May 7, 1970

A colorimetric method is described for the determination of gold as colloidal solution, with oxine as reducing agent. The method is rapid and simple and has the advantage of working in the presence of aqua regia used to dissolve the gold. Quantities of 50–1000 μg of gold may be determined.

Photometric determination of gold supposes generally the elimination of aqua regia used to solve the gold. [1,2] This procedure is long and unconvenient. Two photometric methods for gold dosage in the presence of aqua regia using as reducing agents chlorpromazine,[3] respectively anthranylic acid,[4] are also known. But they present some disadvantages : the first uses a psychotropic substance and the second is too sensitive to pH variations.

In the present paper we propose a more convenient method using oxine (8-hydroxyquinoline) as reducing agent. This method was elaborated to determine the thickness of the *in vacuum* evaporated thin gold films.

REAGENTS:

oxine – 1% solution in ethanol;

KOH – 5 M solution in distilled water;

aqua regia – 3 volumes of chlorhydric acid ($d = 1.19$) and 1 volume of nitric acid ($d = 1.42$) are mixed before use

standard gold solution – 575 μg Au/ml, obtained by solving pure metal gold (99.98% in aqua regia and diluting with distilled water.

The gold sample is solved in 0.4 ml of freshly prepared aqua regia and is carried with 25–40 ml distilled water in a 50 ml measuring flask. First 0.5 ml of 1% oxine solution in ethanol are added and only then 4 ml of 5 M KOH solution; finally the measuring flask is completed with distilled water. The extinction may be measured immediately at λ between 600 and 700 nm. For comparison a blank sample or distilled water is used.

---

[1] F. E. Beamish, *Analyt. Chem.*, **33**, 1059 (1961).

[2] F. E. Beamish, *Talanta*, **12**, 789 (1965).

[3] L. Kum-Tatt, *Analyt. Chim. Acta*, **26**, 478 (1962).

[4] M. E. Macovschi, *Talanta*, **16**, 443 (1969).

Figure 1 shows the adsorption spectrum of gold sols. The A zone, above 500 nm, is due to the gold sols, while zone B, under 500 nm, is a result of the oxine excess. The extinction depends very little on the quantity of KOH added to the sample (figure 2). It reaches the maximum value some seconds after KOH addition and keeps constant at this level more than 10 minutes. After some hours the gold sol deposits at the bottom of the flask. The influence of the reagent quantity on the adsorption of the sol is shown in figure 3.

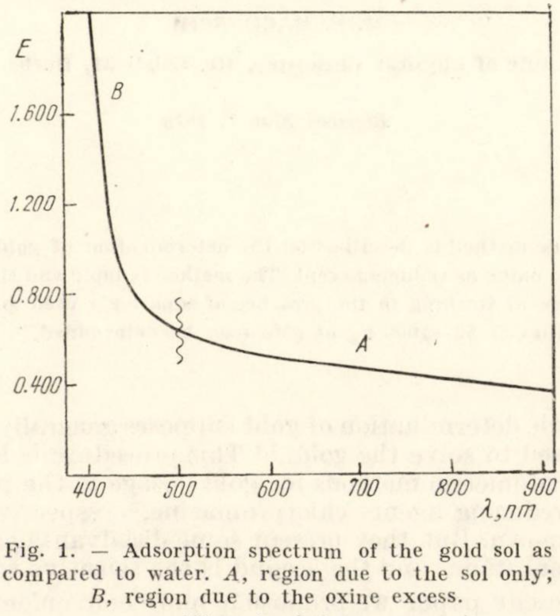


Fig. 1. — Adsorption spectrum of the gold sol as compared to water. *A*, region due to the sol only; *B*, region due to the oxine excess.
575 μg Au; l=3 cm.

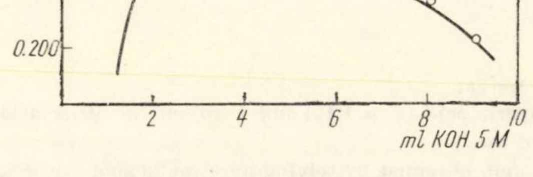


Fig. 2. — Extinction variation of the sol with the quantity of added KOH, for 0.4 ml of aqua regia.
575 μg Au; l=3 cm; λ=680 nm.

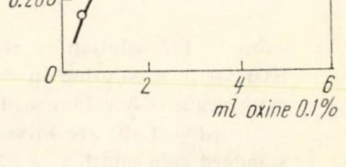


Fig. 3. — Dependence of the sol extinction on the oxine quantity.
1150 μg Au; l = 1 cm; λ = 680 nm:
4 ml KOH 5 M.

It must be emphasized that the succession of reagents addition to the gold and aqua regia solution is very important. From table 1 it results that gold sol forms only if hydroxide solution is added to the strong acid solution of gold and oxine (when the pH of the solution varies abruptly

Table 1

Conditions of gold sol formation

Succession of reagents addition		Result
to:	is added:	
Au + oxine (pH $\leqslant 1$)	KOH	gold sol
Au (pH $\leqslant 1$)	KOH+oxine	—
Au + KOH	oxine	—

from strong acid to strong basic). From here it can be concluded that in strong acid medium, oxine is directly bound to gold, forming a complex with a possible formula as that in figure 4. Such a hypothesis is wholly justified taking into account that Stevens[5] obtained it in solid form from non-aqueous solvents. Similar complexes of gold with thio-oxine ane also known.[6] The complex existence is also indicated by figure 2 : when a too large hydroxide quantity is rapidly added, some of the complex ions $[AuOxCl_2]^0$ are transformed into $[Au(OH)_4]^-$ prior to gold reduction ; the ion $[Au(OH)_4]^-$ once formed, the oxine excess, present in the solution, is no more effective.

The low stability of the complex in aqueous solutions is confirmed by figure 3 as well as by the fact that no important changes were evident in the adsorption spectrum (260—900 nm) of the gold solution when oxine was added.

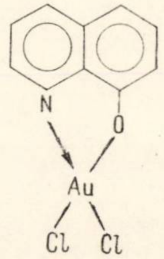


Fig. 4. — Possible gold-oxine complex.

Lambert-Beer's law is observed for a concentration range of 1.0—20 μg Au/ml. The method accuracy (for 500 μg Au) is ±3%.

---

[5] H. M. Stevens, *Analyt. Chim. Acta*, **18**, 359 (1958).

[6] N. P. Rudenko and V. O. Kordyukevich, *Zhur. analit. Khim.*, **21**, 18 (1966).

Revue Roumaine de Chimie, 16, *10*, 1503–1512 (1971)

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF LANTHANIDES WITH BIGUANIDE DERIVATIVES. II *

NEODIUM COMPOUNDS WITH PALUDRINE

P. SPACU and ILEANA ALBESCU

Center of Physical Chemistry, Str. Dumbrava Roşie, 23, Bucharest, Romania

Received April 10, 1971

In the present paper some new neodium compounds with paludrine of the following type are described :

NdX_3nPald ; Nd_2X_6Pald ; $NdCl_4PaldH$; ($X = Cl, Br$; $n = 2, 3$).

They were characterized by studying the UV, visible and IR spectra. Conclusions on the structure of the compounds obtained were drawn from chemical and special data.

★

For the last years an ever growing number of complex compounds of the lanthanides with ligands containing nitrogen (phenanthroline pyridine, dipyridyl and their derivatives) with a variable coordination number higher than 6, are mentioned in the literature.

Carrying on our study on the tendency of the biguanide derivatives to act, generally, as bidentate ligands with the transition metals, we were lately interested in the behaviour of a disubstituted derivative of biguanide-paludrine, *p*-chlorophenyl-N_5-isopropylbiguanide-(Pald) with respect to the lanthanide halides and pseudohalides.

In a previous paper we have studied the effect of paludrine on samarium and dysprosium chlorides.[1]

The present paper records the results regarding the sxnthesis and the features of some neodium compounds with paludrine of the following types :

$NdX_3 \cdot nPald$; $Nd_2X_6 \cdot 5Pald$; $NdCl_3 . Pald\ HCl$; ($X = Cl, Br$; $n = 2, 3$).

These compounds were obtained through the reactions between the anhydrous halides of the lanthanide and the ligand in a tetrahydrofurane (T.H.F.) medium or from $NdX_3\,mT.H.F.$ ($X = Cl, Br$; $m = 3/4, 4$) in a nitrogen medium.

---

* P. SPACU and I. ALBESCU, *Z. Chem.*, **12**, 470 (1970).

[1] P. SPACU and I. ALBESCU, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **2**, 77 (1963).

$NdCl_36H_2O$ and $NdBr_36H_2O$ have been used as obtained from the spectrally pure oxides and HCl or HBr.

Anhydrous $NdCl_3$ was obtained through the dehydration of $NdCl_36H_2O$ with thionyl chloride. [2]

In the case of anhydrous $NdBr_3$ the intermediate compound $NdBr_3NH_4Br$ which by sublimating NH_4Br leads to the anhydrous $NdBr_3$ [3] has been obtained.

Adducts with T.H.F. were obtained through the extraction method, refluxing the anhydrous salts with T.H.F. [4]

Anhydrous T.H.F. obtained by refluxing tetrahydrofurane with metallic sodium and freshly distilled benzophenone, was used as solvent.

In some syntheses paludrine hydrochloride (Pald HCl) has been used, in others, a free base obtained from hydrochloride processed with sodium hydroxide.

The purity of the neodium salts, of the ligand and of the solvent was checked by IR spectra.

All previous operations as well as the synthesis of the obtained compounds were carried out in a special equipment in a nitrogen atmosphere. [5]

EXPERIMENTAL

The preparation of the above mentioned compounds is briefly outlined below.

I. $NdCl_3 \cdot 2$ *Pald*

(i) 0.3953 g $NdCl_3$ is refluxed with a 1.201 g basic solution in 25 ml freshly distilled T.H.F., corresponding to the molar ratio 1 : 3, in a slenk with a porous plate G_3. A light violet precipitate appears. Refluxing is carried on as long as necessary to solve the neodime chloride. This is filtered and washed with 2–3 ml T.H.F. to remove the basic excess. Than dried in vacuum, and in a drying chamber at 80° for 20 minutes.

(ii) The same compound is obtained if the adduct $NdCl_33/4$ T.H.F. of the anhydrous salt is used, but in different conditions: slight heating without refluxing and precipitation with a 0.6838 g basic solution in 20 ml T.H.F. of a boiled 0.267 g solution of adduct in 15 ml T.H.F. (obtained refluxing till the complete disolution of the adduct), corresponding to the same molar ratio 1 : 3.

II. $NdCl_3$ *3 Pald*

A 0.11 g adduct solution is precipitated with a 0.2815 g basic solution in 20 ml. T.H.F. at a molar ratio of 1 : 4.

The operation takes place in a dry-box without heating and by stirring the initially formed gel, the latter becomes crystalline.

---

[2] J. H. Freeman and M. L. Smith, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **7**, 224 (1958).

[3] R. Schuster, Dissertation (1965), Greifswald.

[4] S. Herzog, K. Gustav, E. Krüger and H. Oberender, *Z. Chem.*, **11**, 428 (1963).

[5] S. Herzog and J. Dehnert, *Z. Chem.*, **4**, 1 (1964).

The filtering, washing and drying of the precipitate takes place in conditions identical to those of the preceeding cases.

III. *$Nd_2Cl_6 \cdot 5$ Pald*

In the same working conditions as those described (ii) but in a basic excess, the molar ratio 1 : 4 meaning 0.1895 g adduct refluxed with 15 ml T.H.F. processing with a 0.4854 g basic solution in 25 ml a product separates corresponding, as in the case of samarium and dysprosium,[5] to the above formula.

IV. *$NdBr_3 \cdot 2$ Pald · 1/2 T.H.F.*

0.1637 g $NdBr_3$ was refluxed with a 0.4327 g basic solution in 30 ml T.H.F., with a basic excess, molar ratio 1 : 4. The compound still has some T.H.F. after drying.

V. *$NdBr_3 \cdot 3$ Pald*

0.1999 g $NdBr_3$ was refluxed with a 0.7887 basic solution in 35 ml T.H.F., with a still higher basic excess, the molar ratio being 1 : 6 (refluxion time as long as necessary to solve the anhydrous salts). A light-violet crystalline compound, as shown above is formed.

VI. *Nd_2Br_6 5 Pald*

0.0869 g $NdBr_3$ was refluxed with a 0.1723 g basic solution in 20 ml T.H.F., corresponding to a molar ratio of 1 : 3. A crystalline nacreous violettish compound. was obtained.

VII. *$NdCl_3$ Pald HCl*

In the same working conditions, still in an actionless gas medium, we used for ligand the monoprotonated base, Pald HCl, the synthesis being carried out in two steps.

A mixture of anhydrous $NdCl_3$ (adduct) and Pald HCl in a 1 : 1 molar ratio is refluxed for two hours in the minimum necessary quantity of anhydrous methyl alcohol. The solution is evaporated under vacuum on P_4O_{10}, and the crystals are then refluxed for 10 minutes with the minimum necessary T.H.F. We filtered very rapidly the warm solution. A gel-form precipitate separates immediately from the filtrate and by stirring becomes crystalline and light violet.

The essential point in the progress of this synthesis is the different solubility in T.H.F. of the base and of the monoprotonated base, the latter being insoluble in T.H.F., as well as the solubility in T.H.F., when heated, of the compound, permitting the extraction, by refluxing and separating from the chlorhydrate excess, in an intermediate step.

When working in a 1 : 3 molar ratio, besides the above mentioned compound, as the main product, we also identified in the final filtrate the compounds VIII $NdCl_3$ 2 Pald HCl and IX $NdCl_3$ 3 Pald HCl, coloured in yellow and orange, respectively.

Table 1 gives the chemical composition and certain physical properties of these compounds, which appear as crystalline, stable, insoluble in water, alcohol, acetone, T.H.F. (I—IV) and slightly soluble in alcohol (VII—IX).

The following factors were determining in the above syntheses:

— The solubility of the anhydrous neodium halides and of the ligand in T.H.F.

— The different solubility of some adducts of the neodium halides with T.H.F. in this solvent.

Table 1

Experimental data

No	Compound	Nd % Comp.-found	N % Comp.-found	C % Comp.-found	H % Comp.-found	Crystalline form	Colour	M.P. 0°C
I	$NdCl_3 2Pald$	19.03 – 18.34	18.48 – 18.53	34.85 – 33.52	4.30 – 4.35	orthorhombical leaflets	light-violet	242
II	$NdCl_3 3Pald$	14.26 – 14.16	20.76 – 20.67	39.16 – 39.10	4.78 – 5.00	orthorhombical to monoclinical	light-violet	237
III	$Nd_2Cl_6 5Pald$	16.30 – 15.48	19.79 – 19.15	37.32 – 37.48	4.55 – 4.70	monoclinical	light-violet	232
IV	$NdBr_3 2Pald$ 1.1/2 T.H.F.	14.77 – 14.28	14.01 – 13.52	34.73 – 33.64	4.45 – 5.00	orthorhombical	cream	239
V	$NdBr_3 3Pald$	12.60 – 12.45	18.34 – 19.01	34.61 – 35.07	4.22 – 4.50	orthorhombical	light-violettish	237
VI	$Nd_2Br_6 5Pald$	13.68 – 13.53	16.61 – 16.67	33.60 – 34.07	3.95 – 4.38	orthorhombical rectangular leaflets	cream	234
VII	$NdCl_3 PaldHCl$	26.68 – 25.66	12.95 – 12.88	24.43 – 23.64	3.18 – 3.42	monoclinical	light-violet	197
VIII	$NdCl_3 2PaldHCl$	17.36 – 17.38	16.85 – 16.65	31.89 – 31.54	4.12 – 5.00	orthorhombical		
IX	$NdCl_3 3PaldHCl$ 2.1/4 T.H.F.	11.24 – 11.34	16.38 – 16.61	39.91 – 39.40	5.18 – 6.00	microcrystals		

OBS.: The metal was determined through direct calcination by oxide formation.
Pald. = $C_{11} H_{16}N_5Cl$
Pald. HCl = $C_{11}H_{17}N_6Cl_2$

— The ratio between reagents (halide, adduct and ligand).

— The temperature and reaction time (a higher temperature or a longer reaction time being unfavorable by bringing about a losening of the bond between halide and ligand or the formation of some secondary products).

— The achievement of an optimum concentration (solutions as near as possible to molarity).

— The pH of the solution, which for the compounds I—VI is 6—7 and for the VII—IX ones is maintained between 4 and 4.5.

Comparing the behaviour of anhydrous halides in the chloride-bromide series, we noticed that in the reaction between NdX_3-T.H.F.-ligand, we can obtain compounds of the I—VI type by replacing T.H.F. by paludrine only for chlorides. This could be due to a more marked losening of the Me-O bond of the neodium chloride adducts.

This remark is also valid for the newly synthethized compounds since, as shown above, the temperature and time factors have the same influence as it results from the experimental part.

To characterize the new products obtained we have studied the visible and UV electronic spectra in solution and reflectance, as well as the IR vibration spectra.

For the visible and UV spectra we have used VSU_1 and VSU_2 Zeiss-Jena spectrophotometers and for the IR ones the UR_{20} Zeiss-Jena spectrophotometer and the Leitz spectrophotometer for the 600—200 cm^{-1} range, working KBr and CsBr pellets.

The melting points were measured by means of the Boetius plate, determining the melting point with a heating table.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The analysis of the electronic spectra yields following results :

In the case of compounds I—VI we noticed that the band at 260 mμ of the free ligand, characteristic of phenyl, shifts slightly and the band at 230 mμ shifts below the sensitivity limit of the equipment (220 mμ).

The 250—290 mμ bands of the Nd^{3+} are masked by the absorption band of the ligand at 260 mμ.

The large bands of the Nd^{3+} at 345 and 350 mμ appear in the compounds I—III only as a shoulder owing to the breadth of the ligand band at 260 mμ.

The Nd^{3+} band at 428 mμ is maintained in the compounds only with a slight inflexion.

The Nd^{3+} bands at 460 mμ, 468 and 475 mμ appear in the compounds as only one maximum at 460—470 mμ.

In the same way the bands at 515, 525 mμ are transformed into a single maximum at 520—525 mμ, the intensity of the bands decreasing with the Nd content for the compounds I—III.

The maximum of the Nd^{3+} at 525 mμ is maintained but decreases in intensity in the same way (I—III).

The two large bands of the Nd^{3+} at 730, 740 mμ are found again in a single maximum at 740 mμ.

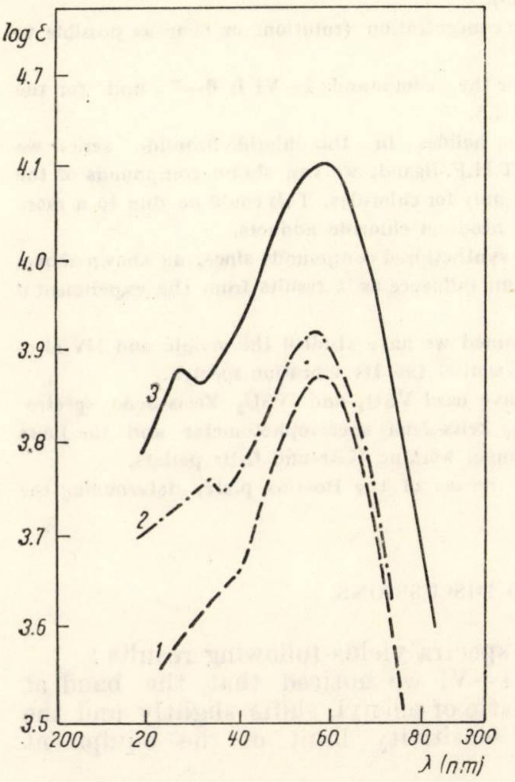


Fig. 1. — UV absorption spectra of: *1*, paludrine; *2*, paludrine HCl; *3*, $NdCl_3$. Pald HCl.

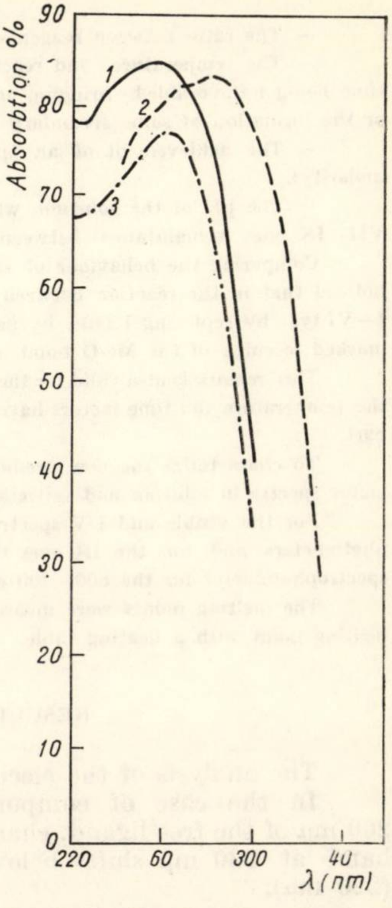


Fig. 2. — UV absorption spectra of: *1*,$NdCl_3$.3 Pald; *2*, $NdCl_3$.2Pald; *3*, $NdBr_3$. 3Pald.

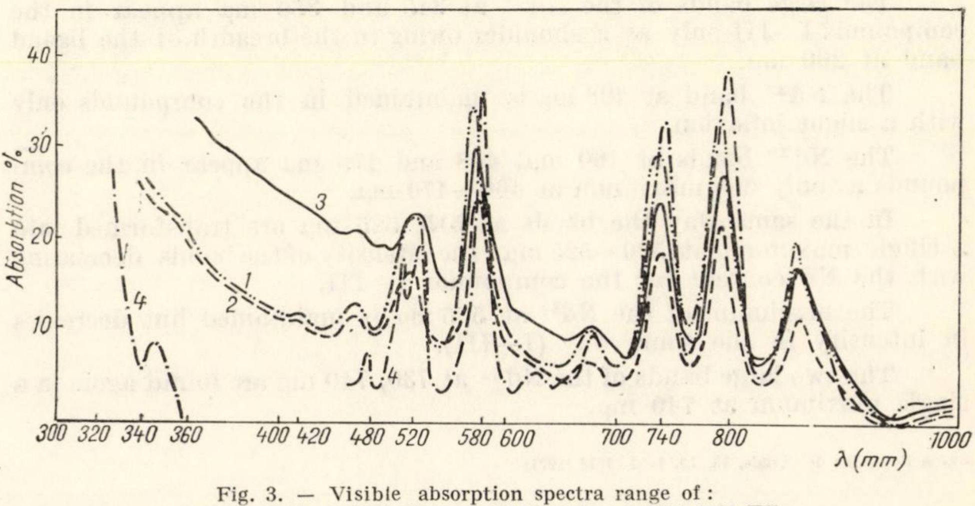


Fig. 3. — Visible absorption spectra range of: *1*, $NdCl_3$.2Pald; *2*, $NdCl_3$.3Pald; *3*, Nd_2Cl_6.5Pald; *4* $NdCl_3$.Pald HCl.

The maxima at 800 mμ and 870 mμ of the Nd^{3+} move slightly for the compounds to 790 mμ and 860 mμ.

The same remarks are valid also for the compounds IV–VI of the bromide series (fig. 3).

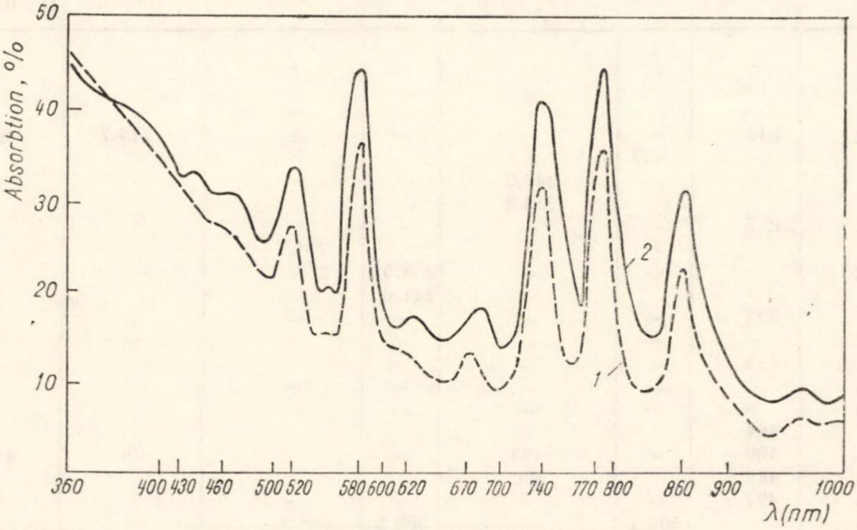


Fig. 4. — Visible absorption spectra range of :
1, $NdBr_3.3Pald$; *2*, $Nd_2Br_6.5Pald$.

To conclude, for compounds I–VI of the NdX_3nPald type we noticed slight shifts, mergings or the disappearance of some characteristic Nd^{3+} bands as a consequence of the ligand coordination.

Regarding the VII–IX compounds we noticed that the existence of the ligand's characteristic bands at 233 mμ and 260 mμ is maintained as in pald HCl only slightly shifted.

The Nd^{3+} bands at 350 and 475 mμ are maintained in the case of these compounds as well-marked shoulders. For these compounds, as compared to the I–VI ones, their characteristic Nd^{3+} bands appear more evidently in number as well as in intensity, with small shifts or mergings : 740 mμ (merging at 730 and 740 mμ) representing a diminished but still existing compensation degree.

This is in perfect agreement with the chemical data as well as with our former refractometrical studies.

These data have led us to formulate the compounds as paludronium salts, with the formula :

$$NdCl_4 \text{ Pald H}$$

Regarding the IR spectra in the 3800–200 cm^{-1} range (table 2), we noticed changes owing to the coordination, but because of the high number of bands of the ligand it is difficult to estimate the bonding type.

Table 2

RI spectra 200 cm^{-1} – 3500 cm^{-1}

Pald. base	Pald. HCl	$NdCl_3$	$NdCl_3 3/4T.H.F.$	$NdBr_3$	$NdBr_3 4T.H.F.$	$NdX_3 nPald$	$NdCl_3.$ [Pald.HC]
223	—	—	—	—	—	—	—
227	—	—	—	—	—	—	—
234	—	—	—	—	—	—	—
242	244	—	—	—	—	243.7	243.7
—	—	246.7	—	—	—	—	—
—	—	—	247.3—233.2	—	—	—	—
—	249.5	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	251.7—242	—	—
252	—	—	—	253.5—241.6		—	—
—	397	—	—	—	—	—	—
412	—	—	—	—	—	—	—
—	422	—	—	—	—	—	—
435	—	—	—	—	—	—	—
460	—	—	—	—	—	—	—
	464						
—	490—488	—	495—480	—	—	490	490
—	497	—	—	—	—	—	—
505	—	504.1	—	508.3	508.3—500	—	—
530	—	—	—	—	—	—	—
570	—	—	—	—	—	—	—
—	580	—	—	—	—	585	585
710	—	—	—	—	—	—	—
—	730	—	—	—	—	725	730
750	—	—	—	—	—	—	—
810	—	—	—	—	—	—	—
	835	—	—	—	—	835	830
—	850	—	—	—	—	850	840
870	—	—	—	—	—	—	—
910	—	—	—	—	—	—	—
950	—	—	—	—	—	—	—
970	—	—	—	—	—	970	970
—	980	—	—	—	—	—	—
1020	1020	—	—	—	—	1020	1015
1095	—	—	—	—	—	1100	1100
1130—40	1135	—	—	—	—	1135	1135
1190	1180—90	—	—	—	—	1180	1185
1250—60	1260	—	—	—	—	1260	1260
—	1300	—	—	—	—	1300	1300
1310	—	—	—	—	—	—	—
1380—90	1380—90	—	—	—	—	1380—90	1370
—	1420	—	—	—	—	1420	1420
1490	—	—	—	—	—	—	1470
—	1500	—	—	—	—	1500	1500
1550	—	—	—	—	—	1540	1540
—	—	—	—	—	—	1560	1560
—	—	—	—	—	—	—	1580
—	—	—	—	—	—	—	1590
—	1600	—	—	—	—	—	—
1620	—	—	—	—	—	—	1620—61
—	1629	—	—	—	—	—	—

Table 2 (continued)

Pald. base	Pald. HCl	$NdCl_3$	$NdCl_3$3/4T.H.F.	$NdBr_3$	$NdBr_3$4T.H.F.	NdX_3nPald.	$NdCl_3$ Pald. HCl
—	1890	—	—	—	—	1890	—
1900	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2030	—
2110	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2210– –70
2270	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2390	—
2870–80	2880	—	—	—	—	2880	—
—	2941	—	—	—	—	—	—
2970	2980	—	—	—	—	2980	2970 –90
—	—	—	—	—	—	2990	—
3110	—	—	—	—	—	—	—
—	3190–240	—	—	—	—	3220–30	3230
3220–30							
3300	—	—	—	—	—	—	—
						3310–30	—
							3360–80
3390	—	—	—	—	—	—	—
3430–40	—	—	—	—	—	—	—
3520	—	—	—	—	—	—	—

A characteristic feature of the IR spectra is that those of the complexes I–VI ressemble to that of Pald HCl. We thus observed that the frequencies at 460, 505 and 530 cm^{-1} of paludrine are transformed into a single more marked peak at 490 cm^{-1} for all the I–VI compounds as well as for Pald HCl.

Some slight shifts and changes will thus occur as for instance the band from 570 cm^{-1} to 580 cm^{-1}, the one from 970 cm^{-1} to 980 cm^{-1}, the merging of two bands, such as those at 710 cm^{-1} and 750 cm^{-1} into a single one at 730 cm^{-1}, as well as the disapperance of some of them (810, 910, 950, 1095 cm^{-1}) and the splitting by a change of intensity (870 cm^{-1} strong from the basis passes into 835 cm^{-1} strong and 850 cm^{-1} weak and 1380 cm^{-1} into 1380 cm^{-1} and 1420 cm^{-1}).

These changes, following the conversion of the base into the monoprotonated base (Pald HCl) or compounds, take place at the frequencies of *p*-chlorophenyl and isopropyl, and might be explained as due to the formation of a conjugated double bond system and to the quaternary nitrogen in the hydrochloric as well as in the I–VI compounds after complexion. This might also be due to the influence of the two substituents R_1 and R_2 of the nitrogen atoms 1 and 5 in the paludrine.

These observations are in agreement with the data given in the literature[6] concluding that in the unsubstituted biguanide base and monoprotonated ion only the bands from 1500 cm^{-1} to 1460 cm^{-1} are affected, while those from 900 cm^{-1} to 735 cm^{-1} remain unchanged.

For compounds VII–IX one notices a perfect agreement between their IR spectra and those of the monoprotonate base and therefore its formulation based on electronic data as a paludronium salt is also confirmed by these results. The latter are in agreement with the UV spectra which show that the band at 230 m in monoprotonated base also signals the formation of a conjugated double band system in the compounds VII—IX, while for the compounds I—VI the hypsochrome shift of this band (210—215 m) may be due to the perturbation following the complexion

---

[6] Masahoshi Takimoto, *J. Chem. Soc. Japan*, **85**, 168 (1964).

As regards the 200—600 cm^{-1} range, since both the neodium halides and the ligand absorb within the same range (248 cm^{-1}, 500 cm^{-1}) it is hardly possible to appreciate whether we have to do with a Me—X or a Me—N bond.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 10, 1513–1528 (1971)

SYNTHESIS, X-RAY AND INFRARED STUDIES OF LEAD PHOSPHATES

VIJAY MOHAN BHATNAGAR*

Faculté des Sciences de Toulouse, Toulouse —31, France

Received March 12, 1971

Lead phosphate, lead hydroxyapatite, lead fluorapatite, and lead chlorapatite have been prepared from aqueous solutions. The latter two compounds were also prepared by sintering $Pb_9(PO_4)_6$ and PbX_2, where X = F, Cl, etc., in 1 : 1 ratio at 300° in platinum boats. Powder diffraction patterns show that the water stable compounds have the apatite structure. The dimensions of the unit hexagonal cell of synthesized apatites are compared with those of calcium apatites. The infrared spectra and melting points of prepared apatites are given. There is a slight tendency for the unit cell volume to shrink as the Pb/P ratio falls. There are detectable differences in the relative intensities and spacings of the X-ray patterns of each lead phosphate.

INTRODUCTION

Sixty two years ago, Alders and Stähler [1] prepared lead phosphate $Pb_9(PO_4)_6$, by adding a slowly boiling solution of Na_2HPO_4 (6.0 gm. /300 ml.) to an excess of a boiling solution of $Pb(CH_3COO)_2$ (15.0 gm./ /500 ml.), and washing with hot water.

In 1932, Amadori [2] reported that there was a low-temperature form of $Pb_9(PO_4)_6$ which could be converted to a high-temperature by heating to 782°. A few years later, Amadori [3] tried to repeat his work and was unsuccessful.

In 1923, Zambonini [4] described the preparation of $Pb_9(PO_4)_6$ and later reported [5] that $Pb_9(PO_4)_6$ and pyromorphite, $3Pb_3(PO_4)_2 . PbCl_2$ had the same structures as determined by X-ray diffraction. He suggested that pyromorphite lead chlorapatite was $Pb_9(PO_4)_6$ with $PbCl_2$ in the interspaces.

---

* Present adress : Iroquois Chemicals Ltd., Cornwall, Ontario (Canada).

[1] H. Alders and A. Stähler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 2261 (1909).

[2] M. Amadori, *Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Classe Sci. fis. mat. nat.*, **21**, 768 (1912).

[3] M. Amadori, *Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Classe Sci. fis. mat. nat.*, **27**, 143 (1918)

[4] F. Zambonini, *Zeit. Krist.*, **58 A**, 226 (1923).

[5] F. Zambonini and A. Ferrari, *Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Classe Sci. fis. mat. nat.*, **7**, 283 (1928).

In 1939, Roehl[6] prepared hexagonal prisms of crystalline lead phosphate. He tied a cellophane membrane over the mouth of a test tube containing a 1% solution of Na_2HPO_4 and the tube was inverted in a slightly acidified 0.2% solution of $Pb(CH_3COO)_2$. He obtained at once an almost amorphous precipitate of lead phosphate on the under side of the membrane and in about a minute crystals of the white salt were seen falling.

The preparation of lead hydroxyapatite, $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, was reported in 1938 by Klement.[7] The work reported by Klement can be summarized as follows:

1. $PbHPO_4$ is hydrolyzed to $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ by treatment with a 0.01N solution of NaOH for 7 days at 40°.

2. $PbHPO_4$ is rapidly hydrolyzed to $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ when allowed to react with a phosphate solution of pH 6.8 at 40°.

3. $PbHPO_4$ is changed to small monoclinic crystals of $Pb_9(PO_4)_6$ by treatment with an acetate buffer solution of pH 4.6 for 4 weeks at 40°.

4. The small monoclinic of $Pb_9(PO_4)_6$ are transformed to larger orthorhombic crystals of the same compound if allowed to stand in water for twenty weeks at 40°.

The X-ray diffraction powder data obtained from monoclinic $Pb_9(PO_4)_6$ and $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ are reported by Klement[7] but that of the orthorhombic $Pb_9(PO_4)_6$ are not given.

Klement[7] also stated that all of the previously reported preparations of lead phosphate from aqueous solution were actually the basic phosphate $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. This conclusion is analogous to that drawn by Schleede et al.[8] concerning $Ca_3(PO_4)_2$ and $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. However, they found that calcium hydroxyapatite is the only tricalcium phosphate that could exist at equilibrium in aqueous solution, while Klement[7] reported that monoclinic $Pb_9(PO_4)_6$ underwent a dimorphic conversion to the orthorhombic form upon prolonged contact with water at 40°.

As can be seen, there is great deal of work still to be done in this area of research. This work presented herein describes the preparation, X-ray and Infrared spectra of several lead phosphates with apatitic structures.

EXPERIMENTAL AND RESULTS

The following methods were employed for the preparation of $Pb_9(PO_4)_6$, $Pb_{10}(PO_4)_2(OH)_2$, $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$, and $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$.

Lead Phosphate, $Pb_9(PO_4)_6$

1. With constant stirring and addition of small amounts of water, Na_2HPO_4 (5.76 gm.) was dissolved in 100 ml. of distilled water (solution A). Similarly, $Pb(CH_3COO)_2$ (2.56 gm.) was dissolved in 50 ml. of distilled water (solution B). Solution B was then slowly, with constant stirring, added to solution A. Immediately, the milky white precipitation was observed. The whole mixture was then stirred slowly on a magnetic stirrer for about half

---

[6] E. J. Roehl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2249 (1939).

[7] R. Klement, *Z. anorg. Chem.*, 237, **161** (1938).

[8] A. Schleede, W. Schmidt and H. Kindt, *Z. Elektrochem.*, **38**, 633 (1932).

an hour. The mixture was then heated for about 15 minutes on a low bunsen burner flame. The heated mixture was allowed to cool to settle down the precipitate and filtered while hot. The precipitate was washed with distilled water and alcohol, and dried at about 100° in an oven.

2. Lead acetate solution (2.56 gm/100 ml) was added dropwise to Na_2HPO_4 solution (5.76 gm/150 ml) which was continuously stirred at about 100° then filtered, washed with distilled water and dried at 100°.

3. Lead acetate solution (5.12 gm 300/ml) was added dropwise to continuously stirred Na_2HPO_4 solution (11.53 gm/350 ml) at about 100° and heated for about 4 hours, filtered washed with distilled water and dried at about 100°.

4. Lead acetate solution (2.56 gm/250 ml) was added dropwise to Na_2HPO_4 solution (5.76 gm/250 ml) at about 100° with constant stirring; heated for about 18 hours, filtered, washed with distilled water and dried at about 100°.

5. Lead acetate solution (2.56 gm/200 ml) was added dropwise to continuously stirred Na_2HPO_4 solution (5.76 gm/200 ml) at about 100°, heated for about 6 hours, filtered, washed with distilled water and dried at about 100°.

6. Lead acetate solution (5.12 gm/400 ml) was added dropwise to continuously stirred Na_2HPO_4 solution (11.53 gm/400 ml) at about 100°, heated for about 16 hours, filtered, washed with distilled water and dried at about 100°.

7. Lead acetate solution (2.56 gm/200 ml) was added dropwise to continuously stirred solution of Na_2HPO_4 solution (5.76 gm/200 ml) at room temperature (23°) and continued stirring for about 4 hours, filtered, washed with distilled water and dried at 100°.

The X-ray data of these samples are given in table 1.

Lead Hydroxyapatite, $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

1. A solution of reagent grade K_2HPO_4 (0.72 mg/100 ml) was added dropwise to refluxing solution of reagent grade $Pb(CH_3COO)_2$(2.00 gm/100 ml) with constant stirring. The precipitate was digested at about 100°. for about 4 hours and then at about 60°. overnight. Filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The unit cell dimensions are : a = 9.84Å, c = 7.42Å, c/a = 0.754.

2. Solution of K_2HPO_4 (0.72 gm/100 ml) was added dropwise to refluxing solution of $Pb(CH_3COO)_2$(2.00 gm/100 ml) with constant stirring. The whole system was continuously stirred and heated at about 100° for about 24 hours, filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The unit cell dimensions are : a = 9.86Å, c = 7.41Å, c/a = 0.751.

3. Lead acetate solution (2.56 gm/200 ml) was added dropwise to continuously stirred solution of Na_2HPO_4 (5.76 gm/200 ml) at about 100° for about 24 hours, filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The unit cell dimensions are: a = 9.86Å, c = 7.40Å and c/a = 0.750.

4. Lead acetate solution (2.56 gm) and $(NH_4)_2HPO_4$(5.76 gm) were dropped in a 500 ml flask and 400 ml distilled water was added. Immediate precipitation was observed. The flask was shaken for about one hour and then placed aside closed with a number 8 rubber cork for about 20 days. Filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The lengths of *a* and *c* axes are : a = 9.87Å, c = 7.41Å, c/a = 0.750.

5. Sodium solutions (Na_2HPO_4 4.25 gm/300 ml and NaOH 0.40 gm /100 ml) were added dropwise to $Pb(CH_3COO)_2$ solution (16.26 gm/300 ml) with constant stirring at about 100°. Filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The cell constants are : a = 9.88Å, c = 7.41Å and c/a = 0.750.

6. Sodium solution (Na_2HPO_4 3.6 gm/250 ml) was added dropwise to lead acetate solution (9.8 gm/200 ml) with constant stirring at about 100° for about 24 hours. Filtered,

Table 1

The unit cell Dimensions and X-ray Powder Patterns of Lead Phosphate

a = 9.75Å c = 7.20Å c/a=0.838		a = 9.75Å c = 7.20Å c/a=0.738		a = 9.75Å c = 7.20Å c/a=0.738		a = 9.75Å c = 7.20Å c/a=0.738		a = 9.76Å c = 7.20Å c/a=0.737		a = 9.76Å c = 7.20Å c/a=0.737		a = 9.76Å c = 7.20Å c/a=0.737	
d, Å	I/I_1	d, Å	I/I_1	d, Å	I/I_1	d, Å	I/I_1	d, Å	I/I_1	d, Å	I/I	d, Å	I/I
4.27	24	4.26	24	4.26	23	4.26	22	4.26	25	4.26	21	4.26	20
4.07	52	4.07	45	4.07	48	4.07	42	4.07	42	4.07	47	4.07	43
3.63	21	3.63	20	3.63	32	3.63	25	3.63	22	3.63	25	3.63	21
3.33	29	3.33	18	3.33	27	3.33	27	3.33	29	3.33	20	3.33	23
3.21	29	3.21	26	3.21	26	3.21	27	3.21	28	3.21	28	3.21	30
2.93	100	2.93	100	2.93	100	2.93	100	2.93	100	2.93	100	2.93	100
2.83	44	2.83	35	2.83	34	2.84	38	2.83	35	2.83	32	2.182	34
2.16	22	2.16	18	2.16	21	2.17	21	2.33	13	2.16	17	2.16	19
2.11	13	2.11	11	2.11	11	2.13	14	2.16	20	2.11	9	2.12	9
2.03	22	2.03	21	2.02	22	2.03	23	2.12	11	2.03	19	2.03	17
1.97	20	1.97	18	1.97	18	1.98	18	2.03	18	1.97	17	1.97	14
1.93	30	1.95	12	1.96	7	1.93	26	1.96	15	1.95	13	1.92	24
1.88	27	1.92	25	1.95	7	1.88	25	1.92	23	1.93	27	1.88	22
1 850	15	1.88	25	1.92	29	1.831	25	1.87	23	1.88	21	1.848	11
1.830	28	1.844	15	1.88	28	1.600	7	1.848	11	1.841	15	1.827	24
1 810	13	1 827	27	1.848	15	1.575	7	1.826	26	1.827	27	1.810	10
1.592	8	1.810	10	1.827	28	1.519	15	1.805	10	1.814	13	1.590	6
1.575	9	1.595	10	1.810	15	1.489	14	1.593	9	1.590	8	1.573	8
1.563	7	1.573	10	1.597	8			1.573	7	1.521	14	1.519	11
1.520	14	1.521	15	1.573	9			1.521	12	1.517	15	1.488	16
1.488	14	1.512	15	1.516	14			1.512	12	1.486	15		
		1.486	16	1.486	15			1.486	12				

Cu Kα
λ=1.54050Å
Target = Cu
Filter = Ni
Divergency=1°

Receiving slit =1°
Scanning speed =2°/min.
Chart speed =2cm/min.
System =hexagonal

washed with distilled water and dried at about 100°. The unit cell dimensions are : a = 9.88Å c = 7.41Å and c/a = 0.750.

7. Sodium solution (Na_2HPO_4 6.0 gm/350 ml) was added dropwise to continuously, stirred $Pb(CH_3COO)_2$ solution (15.00 gm/300 ml) at about 100°. Then continued heating and stirring at about 100° for about 29 hours. Filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The unit cell dimensions are : a = 9.88Å, c = 7.41Å and c/a = 0.750.

8. Sodium solution Na_2HPO_4 (3.6 gm/150 ml) was added dropwise to lead acetate solution (7.5 ml/250 ml) with constant stirring. Then heated at about 100° for about 24 hours. Filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The cell constants are a = 9.88Å, c = 7.42Å, c/a = 0.751.

Lead Fluorapatite, $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$

1. Lead acetate solution (2.56 gm/100 ml) was added dropwise to continuously stirred solution of Na_2HPO_4 (5.76 gm/150 ml) at about 100°. The latter solution was already mixed with a solution of PbF_2 (1.00 gm/100 ml). Filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The unit cell dimensions are : a = 9.76Å, c = 7.24Å and c/a = 0.741.

2. Na_2HPO_4 (14.52 gm/200 ml) and PbF_2 (9.00 gm/100 ml) solutions were mixed. Then $Pb(CH_3COO)_2$ solution (11.32 gm/200 ml) was added dropwise to the continuously stirred solution at about 100°. Continued heating and stirring for about 4 hours, filtered, washed

with distilled water and dried at about 100°. The cell dimensions are : a = 9.75Å, c = 7.23Å, c/a = 0.741.

3. Lead acetate solution (2.56 gm/200 ml) was added dropwise to mixed solution of Na_2HPO_4 (5.76 gm/200 ml) and PbF_2 (0.75 gm/200 ml) with constant stirring at about 100°. Continued heating and stirring for about 4 hours, filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The cell constants are : a = 9.76Å, c = 7.25Å and c/a = 0.742.

4. $(NH_4)_2HPO_4$(5.76 gm/200 ml) and NH_4F (2.00 gm/200 ml) were added dropwise to the continuously stirred solution of $Pb(CH_3COO)_2$ (2.56 gm/200 ml) at about 100°. and continued heating for about 29 hours. Filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The cell constants are : a = 9.78Å, c = 7.30Å, c/a = 0.746.

5. Na_2HPO_4 (5.76 gm/200 ml) and NH_4F (2.00 gm/200 ml) solutions were added dropwise to continuously stirred solution of $Pb(CH_3COO)_2$ (2.56 gm/200 ml) at about 100°. Continued heating and stirring for about 17 hours, filtered, washed with distilled water, and dried at about 100°. The unit cell dimensions are : a = 9.77Å, c = 7.30Å, c/a = 0.747.

6. Na_2HPO_4 (5.76 gm/200 ml) and NaF (2.00 gm/200 ml) were added dropwise to continuously stirred $Pb(CH_3COO)_2$ solution (2.50 gm/200 ml) at about 100°. Then continued stirring and heating for about 3 days. Filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The unit cell dimensions are : a = 9.77Å, c = 7.28Å, c/a = 0.745.

7. Na_2HPO_4 (5.76 gm/200 ml) and NH_4F (2.00 gm/200 ml) were added dropwise to continuously stirred solution of lead acetate (2.56 gm/200 ml) at room temperature (23°). Continued stirring for about 6 hours, filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The cell constants are : a = 9.77Å, c = 7.29Å, c/a = 0.746.

8. All three solutions, KH_2PO_4 (4.08 gm/350 ml), PbF_2 (11.03 gm/300 ml), and NaOH (2.40 gm/200 ml) were mixed together and heated with constant stirring for about 24 hours at about 100°. Filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The following cell constants were obtained : a = 9.76Å, c = 7.27Å and c/a = 0.744.

9. Ammonium solutions, $(NH_4)_2HPO_4$ (3.96 gm/250 ml), NH_4F (0.37 gm/100 ml) were mixed together and added dropwise to $Pb(CH_3COO)_2$ solution (16.26 gm/250 ml) at room temperature (23°). The lead solution was stirred continuously during ammonium addition. The precipitate was filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. Then the whole product was heated at about 200°. The unit cell dimensions are : a = 9.78Å, c = 7.30Å, and c/a = 0.746.

10. Lead phosphate, $Pb_9(PO_4)_2$, was thoroughly ground with PbF_2 and heated at 400° in a platinum boat for about 17 hours. The mixture was again ground well and heated for about 24 hours. The cell constants are : a = 9.74Å, c = 7.25Å, and c/a = 0.744.

11. Lead phosphate, $Pb_9(PO_4)_2$, and PbF_2 were thoroughly mixed in 1 : 1 ratio for about 15 minutes and heated at 300°. in a platinum boat for about 17 hours. The cell constants are : a = 9.75Å, c = 7.24Å, and c/a = 0.742.

12. Lead phosphate, $Pb_9(PO_4)_6$, and PbF_2 in 1 : 1 ratio were thoroughly ground for about half an hour and then heated at 300° for about 6 hours in a platinum boat. The unit cell dimensions are : a = 9.78Å, c = 7.30Å, and c/a = 0.746.

Lead Chlorapatite, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$

1. Lead acetate solution (2.56 gm/100 ml) was added dropwise to Na_2HPO_4 (5.76 gm/ /150 ml) and $PbCl_2$ (1.0 gm/100 ml) solutions at about 100°. with constant stirring. Then continued heating for about 2 hours, filtered, washed with distilled water and dried at about 100°. The lengths of *a* and *c* axes are : a = 9.96Å, c = 7.30Å, and c/a = 0.732.

2. KH_2PO_4 (0.72 gm/100 ml) and $PbCl_2$ (1.00 gm/100 ml) solutions were mixed and $Pb(CH_3COO)_2$ solution (2.00 gm/100 ml) was added dropwise to the continuously stirred

Table 2

Infrared frequencies (cm.$^{-1}$) and assignments for apatites

Apatite	Wavenumber	Assignment
Lead phosphate $Pb_9(PO_4)_6$	420vw	—
	445m	—
	535 vs 555 sho 580 vs	ν_4 PO_4
	912 vw	ν_1 PO_4
	930 to 1095 vbr	ν_3 PO_4
Lead hydroxyapatite $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	525 vs 538 sho 565 vs	ν_4 PO_4
	635 w	ν_L OH ?
	910 vvw	ν_1 PO_4
	930 to 1055 vs, vbr	ν_3 PO_4
	3545 w	ν_S OH
Calcium hydroxyapatite[9] $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	255w 355w	ν_2 PO_4
	425w	$\nu_3-\nu_4$, $1035-605=430$
	475w	$\nu_3-\nu_4$, $1055-568=487$
	568 s 605 s	ν_4 PO_4
	635 w	ν_L OH
	962 w, sha	ν_1 PO_4
	1 035 s 1 055 s 1 095 S	ν_3 PO_4
	3 578 w, sha	ν_S OH
Lead Fluorapatite $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$	425 w	—
	535 vs 540 sho 565 vs	ν_4 PO_4
	930 vw	ν_1 PO_4
	940 to 1052 vs, vbr	ν_3 PO_4
Calcium Fluorapatite[9] $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	285w 325w	ν_2 PO_4
	435w	$\nu_3-\nu_4$, $1045-608=437$
	475w	$\nu_3-\nu_4$, $1045-572=473$
	572 s 608 s	ν_4 PO_4
	968 w	ν_1 PO_4
	1 045 s 1 060 s 1 098 s	ν_3 PO_4
Lead Chlorapatite $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$	410 vw	—
	532 vs	

[9] V. M. BHATNAGAR, *Bull. Soc. chim. France*, **1968**, 1771.

Table 2 (continued)

Apatite	Wavenumber	Assignment
	562vs	$\nu 4\ PO_4$
	915 w	$\nu 1\ PO_4$
	960 vs 1 020 vs	$\nu 3\ PO_4$
Calcium Chlorapatite[10] $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	315 m	$\nu 2\ PO_4$
	425w	$\nu 3-\nu 4, 1045-605=440$
	472 m	$\nu 3-\nu 4, 1045-570=475$
	570 s 605 s	$\nu 4\ PO_4$
	962 w	$\nu 1\ PO_4$
	1 045 vs 1 080 vs 1 092 vs	$\nu 3\ PO_4$

w = weak, vw=very weak, m=medium, sho=shoulder, br=broad, sha= sharp, s=strong, and vs=very strong.

solution at about 100°. The whole mixture was heated and stirred for about 6 hours, filtered, washed with distilled water, and dried at about 100°. The unit cell dimensions are : a = 9.98Å, c = 7.33Å, c/a= 0.734.

3. The 1 : 1 amounts of $Pb_9(PO_4)_6$ and $PbCl_2$ were thoroughly mixed for about half an hour and then heated at 400°. in a platinum boat for about 1 hour. The cell constants are: a = 9.99Å, c = 7.34Å and c/a = 0.734.

The X-ray powder diffraction patterns of all the samples were recorded by a Seeman-Bolhin camera using a CGR (France) crystallography instrument and Geiger-flex diffractometer made by Rigaku Denki Co. (Tokyo, Japan) which is similar to Norelco diffractometer.

The infrared date of $Pb_9(PO_4)_6$, $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$, and $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ along with the synthetic samples of $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, and $Ca_{10}(PO_4)_6\ Cl_2$ are given in Table 2. The samples were prepared as KBr pellets and a blank KBr disk was used in the reference beam. The spectra over the region 4000—400 cm^{-1} were obtained on a Perkin-Elmer 337 Grating Spectrophotometer. The spectra of calcium apatites are included for reference purpose only. The frequencies and assignments for lead apatites are tabulated in table 2.

The melting points of lead apatites are reported in Table 3. A hot stage microscope was used for the determination of these melting points.[11]

DISCUSSION

It is now well known that apatites in which the dominant cation is lead occur naturally as pyromorphites and can be synthesized in laboratories. Van Wazer[12] has pointed out that calcium does not substitute to a large amount for lead in the pyromorphite and lead does not substitute in larger amounts for calcium in the naturally occurring apatite series. However, complete substitution is possible in synthesized products.

---

[10] V. M. Bhatnagar, *Chim. analyt.*, **49**, 406 (1967).

[11] V. M. Bhatnagar, *Miner. Mag.* (*London*), **37**, 527 (1969).

[12] J. R. Van Wazer, „Phosphorus and Its Compounds", Vol. 1. Interscience Publishers, New York, 1958.

Table 3

The melting points of Pb and Ca apatites

Apatite	Melting Point °C
$Pb_9(PO_4)_6$	1019
$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1000
$Pb_{10}(PO_4)_6F_2$	1021
$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$	1005
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1614
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1615
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	1612

There are sveral factors which are very important when considering ionic substitution[13]:

1. The charge of the substituting ion: If the two cations (the substituted and the substituting) are not of the same charge, there also has to be anionic substitution in order to maintain electrical neutrality. Ionic substitution generally does not occur if the charge difference of the two cations is greater than one, even if they are of the exact same size. In calcium and lead apatites, calcium and lead both have a positive charge of two.

2. Ionic radius of the substituting ion: The ionic size is very important and it must be within a certain size range. Mason[14] states that at room temperature wide ionic substitutions can take place if the radii of the substituting and substituted ions do not differ by more than 15%. However, this does not appear to a be fast rule. For example, consider the following ions: Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, and Pb^{++}. Their radii, according to Wells,[15] are 0.99, 1.13, 1.35 and 1.21Å, respectively. They are all known to substitute for one another in the apatite structure. Lead and barium both exceed 15% limit. However, when lead completely replaces calcium the lattice is expanded considerably.[16,17] For $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $a = 9.42$ Å, $c = 6.88$ Å, and $c/a = 0.730$., while for $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $a = 9.86$ Å, $c = 7.40$ Å, and $c/a = 0.750$.

The ionic radius (crystal radius of Pauling in Å) of the OH^- ion (1.53) is also very near to that of F^- (1.36) and Cl^- (1.81).[15,18] Consequently, OH^- groups are easily replaced by F^- and Cl^- ions without appreciable alteration in apatite structure. The $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ is iso-structural with $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, and the structural units are Pb^{++}, OH^-, and PO_4^{-3} ions. Similarly, $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$ is isomorphous with $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ and $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ and its crystals are closely similar in shape to these apatites.

---

[13] F. H. Blood, Thesis, Univ. Indiana (1963).

[14] B. Mason, "Principles of Geochemistry", John Wiley and Sons. Inc., New York (1958), p. 85.

[15] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", The Clarendon Press, Oxford (1962).

[16] V. M. Bhatnagar, *Experientia*, **24**, 765 (1968).

[17] V. M. Bhatnagar, *Arch. Oral Biol.* (*London*), **15**, 469 (1970).

[18] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).

Wondratschek [19] has described a number of lead apatites which range from those in which the halogen site as fully occupied to those where this site is wholly vacant. Even for calcium apatites, the ions on the rotation axis through the calcium triangles are not required in the packing arrangement which determines the main structure i.e. the structure would not fall apart if all of these ions were removed. [20] The channels in which these columns of ions are somewhat like interstices in the structure. These interestices are usually filled in some regular way by various ions though such filling is not always necessary. Bauer [21] has described a compound, $Ba_{10}(PO_4)_5BO_4$, with apatitic structure in which these channels are apparently empty.

There has been much discussion about the existence of these "vacant" apatites. This is particulary true concerning lead phosphate, $Pb_9(PO_4)_6$. McConnell[22] does not agree with the work of Wondratschek, [19] and Posner et al, [23] that the halogen positions of the apatite structure can be vacant or partly occupied. Keppler [24] recently questioned the admissibility of lead phosphate into the list of apatite type structures.

We believe that there may be a large group of lead compounds, where halogen positions are unoccupied and whose members are hexagonal with apatite arrangement. Our preparation of lead phosphate by precipitation method resulted in a substance with an apatite X-ray pattern but it was not hydroxyapatite. This is contrary to the work reported by Klement [7] that all attempts to precipitate lead phosphate from aqueous solution resulted in the formation of lead hydroxyapatite. Klement [7] did not support his work by infrared or X-ray data. Thus, it seems, he assumed that the X-ray data for lead phosphate are actually that of hydroxyapatite. The X-ray diffraction data obtained from lead hydroxyapatite and monoclinic lead phosphate are reported by Klement, [7] but that of the hexagonal lead phosphate are not given. His X-ray data for lead hydroxyapatite [7] can be compared with our X-ray data of lead phosphate. [17] It is clearly evident that there are detectable differences in the cell parameters, relative intensities and spacings of the X-ray patterns of lead phosphate and lead hydroxyapatite. In fact, there is normally no risk of confusion between the X-ray patterns of these two apatites. This follows from the fact that no two different chemical compounds can have identical atomic arrangements. [25,26]

---

[19] H. Wondratschek, *Neu. Jahrb. Miner. Abh.*, 99, 113 (1963).

[20] R. A. Young and J. C. Elliott, *Arch. Oral Biol.* (*London*), **11**, 699 (1966).

[21] H. Bauer, *Angew Chem.*, **71**, 374 (1959).

[22] D. McConnell, *Arch. Oral Biol.* (*London*), **10**, 421 (1965).

[23] A. S. Posner and A. Perloff, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **58**, 279 (1957).

[24] U. Keppler, *Bull. Soc. chim. France*, **1968**, 1699.

[25] H. P. Rooksby, *Trans. Soc. Glass Tech.*, **23**, 76 (1939).

[26] H. P. Rooksby, *Analyst*, **77**, 759 (1952).

The X-ray powder diffraction patterns of lead apatites are similar in their general appearance but it is easy to differentiate between lead phosphate, lead hydroxyapatite, lead fluorapatite and lead chlorapatite on the basis of their *a* and *c* values. Comparison of the lattice constants for these apatites shows that the *c* dimension is affected upon replacement of a hydroxyl group by a chlorine or fluorine atom and it increases in the order $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2 > Pb_{10}(PO_4)_6(Cl_2 > Pb_{10}(PO_4)_6F_2 > Pb_9(PO_4)_6$ (Fig. 1). The *a* dimension is increased from $Pb_9(PO_4)_6$ to lead chlorapatite but goes down in going from lead chlorapatite to lead hydroxyapatite (Fig. 2).

Comparison of the lattice constants for calcium fluorapatite, calcium chlorapatite and calcium hydroxyapatite, shows that the *c* dimension is unaffected in calcium fluorapatite and calcium hydroxyapatite but is affected upon replacement of a OH^- or F^- by a Cl^- group (Fig. 3). While in case of *a* dimension it is decreased upon replacement of a hydroxyl group by a fluorine atom but increases in case of calcium chlorapatite (Fig. 4).

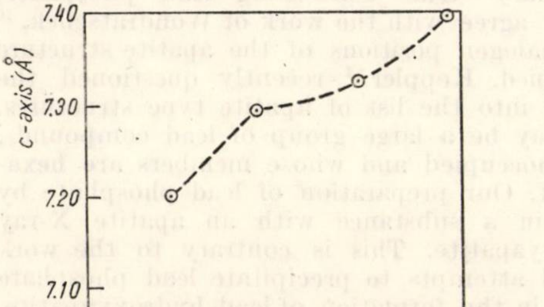


Fig. 1. — The *c* axis relationship of lead apatites

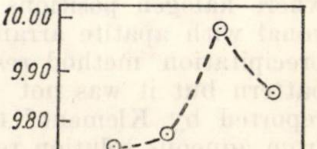


Fig. 2. — The *a* axis relationship of lead apatites

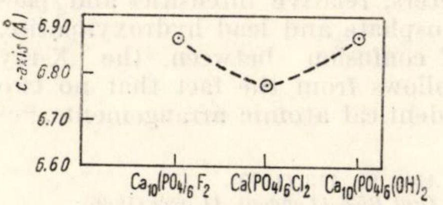


Fig. 3. — The *c* axis relationship of calcium apatites.

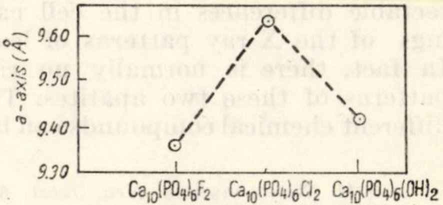


Fig. 4. — The *a* axis relationship of calcium apatites

We also find that the X-ray patterns of stoichiometric and all the defect or non-stoichiometric lead apatites are similar although the cell parameters are quite different. Posner and Perloff [23] also observed similar X-ray patterns in case of calcium apatites. It is possible that a defect apatite series exists in case of calcium and lead apatites.

It seems that there is close resemblance between the X-ray paterns of lead apatites and line groupings look to be similar in accordance with the isomorphic character of these compounds, set line group positions differ from one specimen to another and correspond with the differences in lattice parameters. The measured lattice parameters have been given in experimental part where it can be seen that the values for $Pb_9(PO_4)_6$ are smaller than those for other lead apatites and the unit cell dimensions of all lead apatites differ from one to another. In X-ray patterns, the lines in the other lead apatites are displaced towards the origin than those in the pattern of lead phosphate, corresponding to the increased dimensions of the hexagonal axes.

It is thus possible that a continuous series of solid solutions can be formed between lead phosphate and other lead apatites. The products containing different amounts can be prepared by heating together $Pb_9(PO_4)_6$ and the appropriate quantity of $PbCl_2$ or PbF_2 to temperatures between 300–400°. in platinum tubes. The lengths of the *a* and *c* axes calculated from the X-ray patterns of two of these solid solution products in 1 : 1 ratio are given below:

$$Pb_{10}(PO_4)_6F_2 \quad a = 9.79\ \text{Å} \quad c = 7.30\ \text{Å} \quad c/a = 0.746$$

$$P_{10}(PO_4)_6\,Cl_2 \quad a = 9.97\ \text{Å} \quad C = 7.32\text{Å} \quad c/a = 0.734$$

To prove the existence of a continuous series of solid solutions, several experiments were performed. In one preparation, stoichiometric amounts of $Pb_9(PO_4)_6$ and Pb_9Cl_2 were thoroughly ground as acetone slurry in a pestle and mortar for about 1 hour. The mixture was then placed at 400°. in a platinum boat for about 1 hour and heated again at the same temperature for 24 hours. The product gave the following *a* and *c* values: $a = 9.87\text{Å}$ $c = 7.27\text{Å}$ and $c/a = 0.736$, showing that a product containing different amounts can be prepared by heating together lead phosphate and lead chloride.

It is thus possible that the extent of solid solution among lead phosphate and various lead apatites can vary from complete to virtually zero. [25,26] However, we don't hope that the halogen atoms and a tenth of the lead atoms, corresponding to the molecule PbX_2, where $X = F$, Cl, etc. can be removed as suggested by Rooksby, [25,26] from lead chlorapatite, lead fluorapatite, etc. structures without causing fundamental changes in the positions of the remaining atoms. A shrinkage of the lattice dimensions will be expected in order to close up the interspaces at the positions vacated but the product may have a different structure.

As far as the infrared is concerned, the hydroxyl ion is linear and has 3N-5, where N is 2 that is 1 normal mode. This corresponds to the stretching of the O–H bond with frequency near 3600 cm^{-1}. The 0...0 distance between the OH^- ion and the nearer of the phosphate oxygens is 3.068 Å.[27] Nakamoto et al.[28] have shown that an empirical relationship exists between O—H...O bond length and ^{v}sOH, from which, for 3.068 Å a value of 3578 cm.$^{-1}$ was predicted for the stretching frequency. The OH^- in $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ gives rise to a single absorption band whose frequency 3545 cm.$^{-1}$ is nearly the same as predicted by Nakamoto et al.[28] and expected from free O—H stretching mode. No such band is observed in lead phosphate, $Pb_9\,(PO_4)_6$, spectrum indicating that hydroxyl positions are vacant in this compound.

The free phosphate ion, PO_4^{-3}, is an example of a molecular ion belonging to point group T_d. In the ideal symmetry state only the triply degenerate vibration species, F_2, of tetrahedral molecules is infrared active and, therefore, among the fundamental bands only absorptions corresponding to the ^{v}3 and ^{v}4 vibrations should be observed. The two remaining fundamentals, ^{v}1 and ^{v}2, become apparent only when the configuration of the ion is modified to certain point groups of lower symmetry.

The 4000—400 cm^{-1} infrared region studied in this investigation includes only the ^{v}4, ^{v}3, ^{v}1 fundamentals of the phosphate ion. Herzberg[29] places these vibrations for the tetrahedral PO_4^{-3} ion at 515, 1082 and 980 cm^{-1}, respectively (Table 4).

Table 4

The normal modes of the orthophosphate ion[29].

Normal Mode	Frequency cm^{-1}	Infrared activity
Symmetric P—O stretch ^{v}1	980	Inactive
Symmetric P-O bending doubly degenerate ^{v}2	363	Inactive
Anti-symmetric P-O stretch triply degenerate ^{v}3	1 082	Active
Anti-symmetric P-O bending triply degenerate ^{v}4	515	Active

However, the frequencies can be expected to vary somewhat for different crystal structures.

Since the ^{v}1 (980 cm. $^{-1}$) mode is infrared active only for point groups compatible with a molecular dipole moment i.e. when centers of positive and negative charges of the molecule do not coincide, its appearance in lead apatites is indicative of a lowering of the molecular symmetry from T_d to either C_{3v}, C_{2v}, C_2, C_s or C_1. For normally tetrahedral molecules having a modified symmetry, resolution of the latent ^{v}1 (980 cm.$^{-1}$) mode is accompanied by removal of the degeneracies of ^{v}3 (0182 cm.$^{-1}$) so that either two or three absorption bands should be apparent for the latter mode. In some cases, however, the split bands may not be resolved, and only a single $^{\nu}3$ (1082 cm.$^{-1}$) band will appear. In lead apatites, the symmetry of the phosphate ion, as deduced from their absorption spectra[30] (Table 5), has evidently been lowered.

---

[27] C. B. Baddiel and E. E. Berry, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1407 (1966).

[28] K. Nakamoto, M. Margoshes and R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6480 (1955).

[29] G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand and Co., New York, 1945.

Table 5

Possible molecular point groups and vibration modes for the PO_4^{3-} ion where P is on a C_s site

Molecular point group	Number of Infrared active vibrations ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	0	0	1	1
D_{2d}	0	0	2	2
C_{3v}	1	1	2	2
C_{2v}	1	1	3	3
C_s	1	2	3	3

According to the site group data for apatites, the P atom is on a C_s site, thereby restricting the PO_4^{-3} ion to point groups C_s, $C_{2v}.C_{3v}$, D_{2d}, and $T_d.T_{2d}$ and D_{2d} symmetry are ruled out considering the presence of $^{\nu}1$ (980 cm. $^{-1}$) in lead apatites. The molecular point C_{2v} is not possible as three absorption maxima are not observed for $^{\nu}3$ (1082 cm.$^{-1}$) and also due to the unreliability of 1 vibration at 363 cm. $^{-1}$. The remaining point groups C_s and C_{3v} are the only possibilities. The C_{3v} has doubly degenerate and non-degenerate normal vibrations. This analysis indicates that the $^{\nu}3$ (1082 cm. $^{-1}$) vibration should consist of two infrared active modes and that $^{\nu}1$ (980 cm. $^{-1}$) should yield a single band. The spectral data of lead apatites conform to the vibrational requirements of C_{3v} symmetry for the phosphate ion as far as $^{\nu}3$ and $^{\nu}1$ are concerned and suggest that the PO_4^{-3} group in lead apatites has or approaches this symmetry. However, the appearance of 3 bands for $^{\nu}4$ in most of synthesized lead apatites rules out this C_{3v} symmetry consideration for all lead apatites.

From the infrared spectra, it seems that lead apatites are isomorphous. Lead phosphate, $Pb_9(PO_4)_6$, clearly shows the absence of hydroxyl groups indicating that hydroxyl positions are vacant in this apatite. Lead fluorapatite, $Pb_{10}(PO_4)_9F_2$ and lead chlorapatite, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ also do not show the presence of 3578 cm^{-1} stretching frequent showing that hydroxyl groups of lead hydroxyapatite, $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ have been occupied by F^- and Cl^- ions, respectively. The partial appearance of absorption corresponding to the $^{\nu}1$ (980 cm $^{-1}$) vibration in some lead apatites is caused by the proximity of the $^{\nu}1$ (980 cm $^{-1}$) and $^{\nu}3$ (1082 cm^{-1}) modes so that $^{\nu}1$ (980 cm.$^{-1}$) cannot be resolved from the stronger $^{\nu}3$ (1082 cm^{-1}) absorption. Hence the absorption near or between 900 cm.$^{-1}$ to 970 cm.$^{-1}$ is presumably $^{\nu}1$ (980 cm. $^{-1}$). Because of its low amplitude, this band appears not to have been resolved sufficiently to be detectable in the certain spectra of lead apatites. Thus the only remaining symmetry C_s suits reasonably best to the lead apatites. The P atom in apatites is on a C_s site and this gives some lattitude for selection of this molecular symmetry. Also, the bond-length data for the PO_4 group in apatites as given by Posner et al. [31] indicate C_s symmetry for PO_4 is thus in keeping with Posner et al. [31] X-ray data, however, the infrared spectra suggest that there is probably slight deviation from C_s symmetry. We accept C_s symmetry for PO_4 group in lead apatites as we blieve that infrared spectra allow us to draw conclusions as to the highest possible symmetry of a molecular group but not regarding the lowest possible symmetry because of the difficulty in obtaining complete resolution of all bands (Adler, personal communication).

---

[30] H. H. Adler, *Amer. Miner.*, 49, 1002 (1964).

It is also clear that the absorption patterns of calcium apatites and lead apatites show certain basic differences. We do not agree with Nebergall and Kühl [32] that lead hydroxyapatite absorption is very similar to that of calcium hydroxyapatite in the region of $1100-900$ cm^{-1} region. The frequency shifts are obvious as changing the positive ion produces a different crystalline arrangement, resulting in a different symmetry or intensity of the electric field around the negative ion. Also, the different radii of various positive ions produce different electrical fields in the various compounds and affect the vibrational frequencies. [33] Thus, there are apparent dissimilarities between the infrared spectra of calcium and lead apatites. The $1000-900$ cm^{-1} region is well resolved in calcium apatites while in lead apatites this region shows very broad absorptions. The lead apatites are isostructural and yield absorptions that differ in wavenumbers but are otherwise esesntially alike. It seems that the frequencies are generally lowered or displaced on substitution of lead for caclium in the apatite type structures.

Acknowledgements This work was supported by research grants from Office National Industriel de l'Azote (France). I am grateful to Prof. G. Montel of Faculté des Sciences de Toulouse; Prof. T. Okabe, Prof. Keiichi Omori, Dr. Takeo Umegaki of Tohoku University; and Dr. W. R. Liebenberg of South Africa National Institute of Metallurgy for their help and interest.

APPENDIX 1

Lead phosphate, $Pb_9(PO_4)_6$, has hexagonal crstyalline form and is a white powder when freshly prepared or kept in bottles. To a large extent, it is insoluble in cold or hot water, alcohol, ether, benzene, acetic acid, etc., but very slightly soluble in HCl and HNO_3 reacting possibly according to the following reactions:

$$Pb_9(PO_4)_6 + 18\,HNO_3 \rightleftharpoons 9\,Pb\,(NO_3)_2 + 6\,H_3PO_4$$

$$Pb_9(PO_4)_6 + 18\,HCl \rightleftharpoons 9\,PbCl_2 + 6H_3PO_4$$

---

[31] A. S. Posner, A. Perloff and A. F. Diorio, *Acta Cryst.*, **11**, 308 (1958).

[32] W. H. Nebergall and G. Kühl, Final Tech. Rept. Grants D-659, D-659 (Cl), Dept. HEW (1960).

[33] F. A. Miller and C. H. Wilkins, *Analyt. Chem.*, **24**, 1253 (1952).

The dimensions of unit cell are: $a = 9.75Å$, $c = 7.20Å$ and $c/a = 0.738$. It has a pH of 6.72 and melts at 1019°C. When mixed with PbF_2, $PbCl_2$ and $PbBr_2$ in 1 : 1 ratio and heated between 300–400°C. in platinum tubes, it forms solid solutions giving rise to the following reactions:

$$Pb_9(PO_4)_6 + PbF_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6F_2$$

$$Pb_9(PO_4)_6 + PbCl_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$$

$$Pb_9(PO_4)_6 + PbBr_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6Br_2$$

APPENDIX 2

The methods employed in this investigation for the preparation of lead phosphate, lead hydroxyapatite, lead fluorapatite and lead chlorapatite probably involved the following reactions:

Lead phosphate, $Pb_9(PO_4)_6$

1. $9\,Pb\,(CH_3COO)_2 + 6\,Na_2HPO_4 \rightarrow Pb_9(PO_4)_6 + 12\,CH_3COONa + 6\,CH_3COOH$

2. $Pb\,(CH_3COO)_2 + Na_2HPO_4 \rightarrow PbHPO_4 + 2CH_3COONa$

$$PbHPO_4 \rightarrow Pb^{++} + HPO_4^{-2}$$

Pb^{+2} and HPO_4^{-2} recombine to give:

$9Pb^{+2} + 6\,HPO_4^{-2} \rightarrow Pb_9\,(PO_4)_6 + 6H^+$

Lead hydroxyapatite, $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

1. $Pb\,(CH_3COO)_2 + K_2HPO_4 \rightarrow PbHPO_4 + 2CH_3COOK$

$$PbHPO_4 \rightarrow Pb^{++} + HPO_4^{-2}$$

$3Pb^{+2} + 2HPO_4^{-2} \rightarrow Pb_3\,(PO_4)_2 + 2H^+ \quad . . . . . . \; i$

$4Pb^{+2} + 4\,H_2O \rightleftharpoons Pb_4\,(OH)_4^{+4} + 4H \; . . . . \; ii$

From i and ii:

$$3Pb_3\,(PO_4)_2 + Pb_4\,(OH)_4^{+4} \rightarrow Pb_{10}\,(PO_4)_6(OH)_2 + Pb_3\,(OH)_2^{+4}$$

2. $3Pb\,(CH_3COO)_2 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow Pb_3\,(PO_4)_2 + 4CH_3COONa + 2CH_3COOH$

$$10Pb_3\,(PO_4)_2 + 6H_2O \rightarrow 3\,Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H_3PO_4$$

3. $9Pb\,(CH_3COO)_2 + 6Na_2HPO_4 \rightarrow 3Pb_3(PO_4)_2 + 12CH_3COONa + 6CH_3COOH$

$$Pb\,(CH_3COO)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb\,(OH)_2 + 2CH_3COONa$$

$$10Pb\,(CH_3COO)_2 + 6Na_2HPO_4 + 2NaOH \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2 +$$

$$+ 14CH_3COONa + 6\,CH_3COOH$$

4. $3\,Pb\,(CH_3COO)_2 + 2\,(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow Pb_3(PO_4)_2 + 4\,CH_3COO\,Na + 2CH_3COOH.$

$10\,Pb_3\,(PO_4)_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3\,Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H_3PO_4.$

5. $3Pb\,(CH_3COO)_2 + 2K_2HPO_4 \rightarrow Pb_3\,(PO_4)_2 + 4\,CH_3COOK + 2CH_3COOH.$

$10Pb_3\,(PO_4)_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H_3PO_4.$

Lead fluorapatite, $Pb_{10}(PO_4)_6F_2$

1. $Pb_9(PO_4)_6 + PbF_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6F_2$

2. $9Pb\,(CH_3COO)_2 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 3Pb_3\,(PO_4)_2 + 12CH_3COONH_4 + 6CH_3COOH$

$Pb\,(CH_3COO)_2 + 2NH_4F \rightarrow PbF_2 + 2CH_3COONH_4$

$10Pb\,(CH_3COO)_2 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 + 2NH_4F \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6F_2 + 14CH_3COONH_4 + 6CH_3COOH$

3. $6KH_2PO_4 + 9PbF_2 + 12NaOH \rightarrow Pb_9(PO_4)_6 + 6KF + 12NaF + 12H_2O$

$Pb_9(PO_4)_6 + PbF_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6F_2$

or

$6KH_2PO_4 + 10PbF_2 + 12NaOH \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6F_2 + 6KF + 12NaF + 12H_2O$

4. $6Na_2HPO_4 + 2NH_4F + 10Pb\,(CH_3COO)_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6F_2 + 2CH_3COONH_4 +$

$+ 12CH_3COONa + 6CH_3COOH$

5. $6\,Na_2HPO_4 + PbF_2 + 9Pb\,(CH_3COO)_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_2F_2 + 12CH_3COONa +$

$6\,CH_3COOH$

6. $6\,Na_2HPO_4 + 2NaF + 10\,Pb\,(CH_3COO)_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6F_2 +$

$+ 14\,CH_3COONa + 6CH_3COOH$

Lead chlorapatite, $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$

1. $Pb_9(PO_4)_6 + PbCl_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$

2. $9Pb\,(CH_3COO)_2 + 6Na_2HPO_4 + PbCl_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6Cl_{2+} +$

$+ 12CH_3COONa + 6CH_3COOH$

3. $9Pb\,(CH_3COO)_2 + 6\,KH_2PO_4 + PbCl_2 \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2 +$

$+ 6CH_3COOK + 12CH_3COOH$

4. $10Pb\,(CH_3COO)_2 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 + 2NH_4Cl \rightarrow Pb_{10}(PO_4)_6Cl_{2+}$

$+ 14CH_3COONH_4 + 6CH_3COOH$

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1529–1535 (1971)

LE DOSAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DE L'ALKYLARYLSULFONATE DE SODIUM DANS LE DISAN

IOANA ONACA, I. SOLACOLU

Centre de Chimie Physique, Bucarest 31, str. Galaţi

et

D. SĂNDULESCU

Institut de Pétrole, Bucarest, 61, str. Av. Traian Vuia

Reçu le 11 mai 1971

Le Disan, additif plastifiant pour les bétons, représente un mélange de deux substances commerciales — le lignosulfonate de calcium (*LSC*) et l'alkylarylsulfonate de sodium (*AAS*) (rapport gravimétrique approximatif 30 : 1). L'*AAS* en solution aqueuse acide (pH = 1, 2 . . . 1,4) forme avec la crysoïdine un composé moléculaire qui présente un maximum d'absorption situé à $\lambda_{max} = 450$ nm (coloration jaune). Le composé moléculaire peut être extrait avec du chloroforme. L'étude de la variation de l'absorbance de la solution en fonction de la concentration a démontré la validité de la loi de Lambert et Beer dans le domaine intéressant de concentration de *AAS* en *LSC*, entre 0,5 et 5 %. On présente l'importance de l'étude de la nature du composé coloré formé entre l'agent actif (anionique) de surface et le colorant cationique ; on suppose que le composé pourrait être un complexe avec transfert de charge $\pi - \sigma$, ou un produit d'interaction électrostatique de type effet Stark, qui peut être extrait de la solution aqueuse par des dissolvants immiscibles avec de l'eau.

Le Disan est un additif plastifiant utilisé à la fabrication du béton pour en améliorer la lucrabilité et les caractéristiques mécaniques et de résistance de durée. L'additif a un effet dispersant, agrandissant le degré d'hydratation du ciment ; en même temps, l'additif est un entraîneur d'air, qui donne un béton avec des bules d'air ayant des diamètres entre 50 et 250 μ, répandues uniformément dans la masse du béton.

L'additif Disan se compose de deux substances commerciales, dont l'une — le lignosulfonate de calcium (*LSC*) — a le rôle de dispersant, et l'autre — l'alkylarylsulfonate de sodium (*AAS*) — a le rôle d'entraîneur d'air, conformément aux données obtenues à l'Institut de Recherches pour les Constructions (INCERC) de Bucarest.

Les recherches sur l'effet du Disan ont démontré que le volume d'air oclus doit être limité à 5%, valeur à partir de laquelle les résistances mécaniques et l'imperméabilité diminuent. Cette condition impose un contrôle rigoureux du rapport entre la quantité de l'entraîneur d'air et du dispersant de l'additif Disan. Ce rapport doit être compris entre certaines limites, mais dans un domaine inférieur à 1 :30, c'est-à-dire à une concentration inférieure à 3%.

La méthode employée pour déterminer le contenu de l'alkylarylsulfonate de sodium dans le Disan est basée sur un principe connu de détermination des agents actifs (anioniques) de surface, notamment la formation d'un composé coloré spécifique avec différents colorants organiques, cationiques. On connaît déjà des méthodes avec du bleu de méthylène ou du vert de méthyle. [1,2] Il faut remarquer que, en général, le bleu de métylène très utilisé dans ces méthodes est impur et mène à d'importantes erreurs [3] ce qui impose de purifier tous les réactifs par une extraction avec du chloroforme. [4] On connaît aujourd'hui de nombreuses améliorations de cette méthode. [5,6]

Il faut remarquer en même temps que l'analyse des substances actives de surface constitue un important problème analytique actuel, et donc, il n'est pas surprenant le nombre très grand de recherches qui essayent de perfectionner les méthodes devenues classiques, [7–10] en premier lieu par l'emploi de nouveaux colorants cationiques, ou bien par l'emploi des méthodes polarographiques. [11,12]

La présence d'une grande quantité d'un produit de nature inconnue qui n'est pas unitaire et qui n'est pas bien défini *LSC* à côté de l'alkylarylsulfonate de sodium (*AAS*) nous a fait choisir l'une des méthodes suivantes :

a. la séparation à l'aide des échangeurs d'ions de l'*AAS* suivie de l'analyse par une méthode connue ;

b. l'application d'une méthode polarographique, et

c. l'application directe d'une méthode conventionnelle spectrophotométrique, basée sur la formation d'un composé moléculaire avec un colorant cationique, composé qui est extrait dans des conditions parfaitement déterminées et facilement reproductibles.

La première méthode a été exclue, parce que le contenu trop grand de *LSC* ne permet pas une séparation quantitative par l'élution sur les échangeurs d'ions, l'*AAS* se trouvant dans de très petites quantités. Les méthodes polarographiques ne sont pas spécifiques de l'*AAS* et la présence du *LSC* en grande quantité mène à d'importantes erreurs. C'est pour cette raison que nous avons cherché les conditions de détermination directe spectrophotométrique de l'*AAS* en présence de *LSC*.

---

[1] D. Abott, *Analyst*, **88**, 240 (1963).

[2] W. Moore et R. Kolbeson, *Analyt. Chem.*, **28**, 161 (1956).

[3] H. Conn, *Stain Technol.*, **2**, 35, (1927) ; **4**, 27, (1929).

[4] D. Abott, *Analyst*, **87**, 286 (1962).

[5] C. Le Peintre et L. Romens, *Compt. rend.*, **261**, 462 (1965).

[6] V. Reid, G. Longmann et E. Heinerth, *Tenside*, **5**, 90 (1968).

[7] A. Bihan et J. Courtot-Coupez, *Bull. Soc. chim. France*, **1970**, 406.

[8] E. Finney et N. Nicolson, *Proc. of the Soc. for Water Treatment and Examination*, **17**, 8 (1968).

[9] C. Taylor et B. Fryer, *Analyst*, **94**, 1106 (1968).

[10] J. Waters, Project Report. Liverpool Regional College of Technology, 1968.

[11] H. Jehring, *Abr. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.*, **6**, 197 (1966).

[12] S. Phillips, *Analyt. Chem.*, **39**, 679 (1967).

Nous avons employé comme réactif la crysoïdine dont on connaît la possibilité d'atteindre de grandes sensibilités [13] ; nos essais expérimentaux ont démontré que dans le domaine de concentration de 0,5 . . .5% *AAS* dans le Disan, l'application de la méthode d'extraction dans des conditions contrôlées de pH et de quantité de réactif, permet l'application de la méthode spectrophotométrique proposée, l'interférence due au *LSC* et, en général, aux acides sulfoniques et aux acides oxygénés étant beaucoup réduite par la méthode de travail indiquée.

Il est important de remarquer que, en général, la nature du composé coloré formé par l'anion de l'agent actif de surface et le colorant cationique n'est pas clarifiée, d'autant plus, qu'on rencontre fréquemment des composés analogues parmi les polyanions des bioacides — en général entre un macroanion et un colorant cationique. Dans certains cas on a pu déterminer la composition 1 :1 de la combinaison par la méthode classique des variations continues [14,15] sans essayer de clarifier la nature de la combinaison résultante.

Les résultats que nous avons obtenus par la méthode spectrophotométrique des variations continues nous ont conduits, dans le cas du composé formé par le laurylesulfate de sodium avec la crysoïdine, respectivement avec le rouge basique triazolique (produit résulté par la diazotation du 3-amino-1,2,4-triazol et le couplage avec du N, N-diéthylanyline),[16] à une composition 1 :1,1. . .1 :1 à de différentes longueurs d'ondes : 440 ; 445 ; 450 nm, ce qui confirme les données indiquées pour d'autres systèmes. [14,15]

En ce qui concerne la nature de la liaison, il faut remarquer plusieurs possibilités :

— une combinaison entre le cation coloré et l'anion RSO_3^-, respectivement RSO_4^-, de type complexe transfert de charge $\pi - \sigma$. Ces combinaisons ont été identifiées entre d'autres paires de substances [17,18] et pourraient apparaître aussi dans le cas des systèmes binaires étudiés par nous ;

— une interaction électrostatique entre le colorant et l'anion, de type effet Stark, qui pourrait expliquer l'intensification de l'absorption et même un déplacement batochromique. On peut représenter la variation de l'absorption par la modification de la force de l'oscillateur Δf en présence du champ électrique de l'anion. Etant donné que les éléments de calcul font défaut nous ne pouvons pas vérifier cette possibilité, mais, à notre avis, elle représente la meilleure approximation du phénomène, en observant que la bande d'absorption est très large et que l'absorptivité en solution aqueuse est influencée par l'addition d'alcool éthylique, d'alcool méthylique, d'acétone, substances qui réduisent la constante diélectrique du milieu. Le maximum de la bande d'absorption se trouve dans le même domaine, indiféremment de la nature de l'anion (fig. 1).

---

[13] F. AMATO, *Ind. Alimentare*, **6**, 67 (1967).

[14] B. FRYER, *Proc. Soc. Analyt. Chem.*, **3**, 44 (1966).

[15] R. POWELL et C. TAYLOR, *Chem. & Ind.*, **1954**, 726.

[16] I. ONACA, F. BĂLĂŞOIU, I. SOLACOLU et D. SĂNDULESCU, *Rev. Chim. (Bucureşti)* (sous presse).

[17] R. MULLIKEN, *J. Chim. physique, Physico-Chim., biol.*, **61**, 20 (1964).

[18] C. PROUT et J. WRIGHT, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7**, 659 (1968).

— une autre possibilité d'expliquer le changement des caractéristiques spectrales serait l'association du colorant cationique [19-21] étudiée pour le système acrydine-acides désoxyribonucléiques mais cette possibilité ne peut être prise en considération dans ce cas parce que nos données ont montré la formation d'une combinaison rapprochée du rapport molaire 1 : 1,

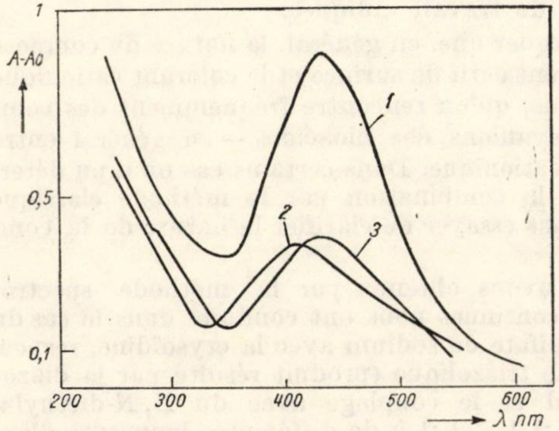


Fig. 1. — Spectre d'absorption pour les produits :

1, Marlon + crysoïdine ; *2*, Laurylsulfate + crysoïdine ; *3*, Alkylarylsulfonate de sodium + crysoïdine (conditions indiquées dans le mode de travail).

— on pourrait aussi supposer la possibilité d'association du colorant à l'anion, ou bien une inclusion dans une spirale de la chaîne de l'anion, semblable à celle observée par Cramer [22] pour la cyclodextrine.

De toutes les possibilitées énoncées plus haut, nous estimons que les deux premières, dans une certaine mesure analogues en ce qui concerne la structure du composé, permettent une interprétation suffisamment correcte du composé colorant-anion.

MODE DE TRAVAIL

Réactifs :

a. Acide chlorhydrique 2 N.

b. Chloroforme *p.a.* « Reactivul » — Bucarest.

c. Crysoïdine Merck, solution aqueuse 0,1 %.

d. La préparation de la solution de Disan.

---

[19] R. Cundall, C. Lewiss, P. Llewellyn et G. Phillips, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4172 (1970).

[20] J. Moore, G. Phillips, D. Power et J. Davies, *J. Chem. Soc.*, **A, 1970**, 1155.

[21] M. Simons, *Trans. Faraday Soc.*, **1968**, 727.

[22] F. Cramer, W. Solinger et H. Spatz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 14 (1967).

Pour la certitude de détermination de la composition moyenne, 20 g de produit, séché à 105°, sont dissous dans de l'eau distillée, après quoi la solution est diluée successivement jusqu'à une solution de stockage de 0,02% en Disan. 10 ml de cette solution sont dilués jusqu'à 100 ml avec de l'eau, on ajoute 5 ml HCl 2 N et 6 ml solution de crysoïdine ; on fait ensuite l'extraction dans 10 ml de chloroforme, en agitant continuellement pendant une minute. Après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, le pH de la solution est compris entre les valeurs 1,2...1,4. Après 15 minutes, l'extrait chloroformique est introduit dans un flacon étanche pour éviter l'évaporation et après une heure on mesure l'absorbance A en utilisant un spectrophotomètre.

e. La préparation de la solution de lignosulfonate de calcium (*LSC*). 0,02% pour l'échantillon témoin et pour l'étalonnage se fait de la même manière que la solution de Disan (*d*) et on mesure l'absorbance A_0.

f. La préparation de la solution d'alkylarylsulfonate de sodium (*AAS*) est nécessaire pour obtenir les essais d'étalonnage en mélange avec la solution de *LSC* (*e*) et pour pouvoir ajouter des quantités connues à la solution de Disan (*d*). La détermination de la substance active dans l'*AAS* se fait par extraction dans de l'alcool éthylique, conformément aux indications du standard STAS 6546–68. On prépare, par dilutions successives, une solution 0,0006% *AAS* – substance active.

La solution préparée permet d'obtenir différentes concentrations de *AAS* dans le *LSC* (*e*) et dans la solution de Disan (*d*), par extraction exécutée conformément aux indications de (*d*) et on mesure au spectrophotomètre les absorbances par rapport à la solution (*e*). La ligne droite de la figure 2 représente la vérification de la loi de Lambert et Beer à $\lambda = 450$ nm, pour les solutions $AAS + LSC$, et la ligne droite de la figure 3 représente la vérification de la même loi pour les solutions Disan + *AAS*. Les deux diagrammes permettent de mesurer la quantité de *AAS* dans le produit Disan.

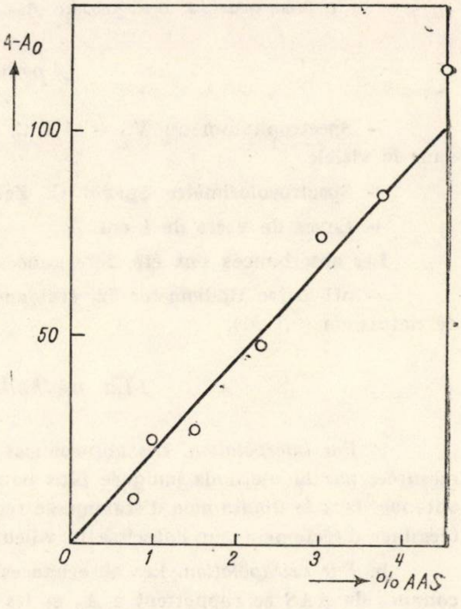


Fig. 2.— Droite d'étalonnage $LSC + AAS$ (A, 100)

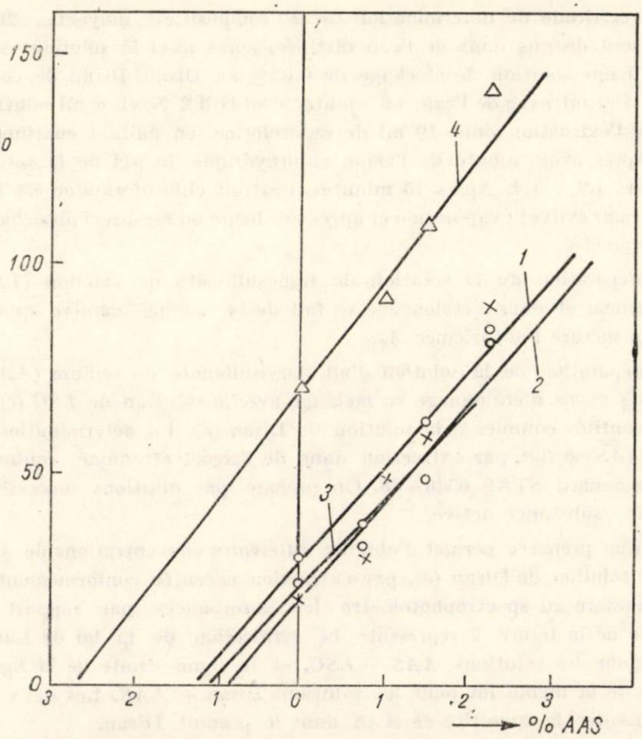


Fig. 3.—Droites d'extrapolation Disan + *AAS* (A.100)

1. Disan (pâte) ; *2.* Disan (poudre fine) ; *3.* Disan (granulé) ; *4.* Disan (synthétique).

Appareils

— Spectrophotomètre VS — U 1 C. Zeiss Iéna, pour mesurer le spectre d'absorption dans le visible.

— Spectrocolorimètre Spekol C. Zeiss Iéna, pour les analyses.

— Cuves de verre de 1 cm.

Les absorbances ont été déterminées à λ = 450 nm.

— pH-mètre Radiometer 22, étalonné avec une solution tampon de phtalate acide de potassium (0,1 M).

La méthode d'analyse

a. *Par interpolation.* Les absorbances des solutions de Disan (A) et de LSC (A_0) sont mesurées par la méthode indiquée plus haut ; on calcule $A - A_0$ et on introduit la valeur obtenue dans le diagramme d'étalonnage représentée dans la figure 2, ce qui permet de déterminer directement sur l'abscisse la valeur de la concentration en *AAS*.

b. *Par extrapolation.* Les absorbances des solutions de Disan (d) avec des quantités connues de *AAS* se rapportent à A_0 et les valeurs des différences sont introduites dans un diagramme $A - A_0 \div$ concentration *AAS* ; la ligne droite obtenue au moins pour 3—5 solutions préparées est extrapolée graphiquement, en déterminant l'abscisse à l'origine, qui est égale et de signe contraire à la concentration de l'*AAS* dans le Disan (fig. 3).

Stabilité des solutions d'étalonnage

Les solutions (*d*), (*e*) et (*f*) ont été conservées pendant 10 jours, sans observer des changements de l'absorbance à $\lambda = 450$ nm après l'extraction dans du chloroforme (voir les indications pour la solution (*d*)).

Interférences. Le procédé d'extraction avec du chloroforme, dans les conditions indiquées à (*d*), à une valeur de pH = 1,2...1,4 et à $\lambda = 450$ nm élimine l'influence des acides organiques (les acides lignosulphoniques ou des produits de décomposition), ou de certains cations existants ou ajoutés dans les solutions étudiées (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}). Il faut remarquer néanmoins, que la méthode par extrapolation permet d'éliminer les effets importants possibles de certains cations ou anions imprévus.

Précision des mesures

L'intervalle de confiance pour un niveau de probabilité de 95%, avec un nombre de mesurages ($n = 5$) calculé avec la distribution Student, correspond à

$\overline{X} \pm 0,3$ (%) (la méthode par interpolation)

$\overline{X} \pm 0,2$ (%) (la méthode par extrapolation)

dans le domaine intéressé de concentration, c'est-à-dire, 0,5...5% *AAS* dans le *LSC*.

Le tableau suivant contient quelques résultats obtenus sur différents échantillons de Disan.

Tableau 1

Le contenu d'*AAS* dans différents échantillons de Disan

L'échantillon	Contenu % *AAS*	
	interpolation	extrapolation
1 (pâte)	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,2
2 (poudre fine)	0,9 ± 0,3	0,9 ± 0,2
3 (granulé)	1,0 ± 0,3	1,1 ± 0,2
4 (synthétique)	3,1 ± 0,3	2,7 ± 0,2

CONCLUSIONS

On a présenté une méthode spectrophotométrique pour la détermination de petites quantités d'alkylarylsulfonate de sodium en présence de grandes quantités de lignosulfonate de calcium. Les essais expérimentaux ont montré la possibilité de déterminer l'agent actif de surface par la formation d'un composé coloré avec $\lambda_{max} = 450$ nm et l'importance de l'étude de la nature de ce composé coloré qui est probablement un complexe avec transfert de charge $\pi-\sigma$ ou un produit d'interaction électrostatique de type effet Stark, qui peut être extrait de la solution aqueuse dans des solvants qui ne sont pas miscibles avec de l'eau.

★

Nous remercions chaleureusement Mme Florica Bălăşoiu pour l'aide qu'elle a bien voulu nous accorder en vue d'obtenir les données spectrophotométriques nécessaires à l'élaboration de ce travail.

[illegible] la [illegible] dans la [illegible]

Calcul des solutions d'étalonnage

[illegible]

[illegible]

Précision des mesures

[illegible] correspond à

[illegible] (la méthode par interpolation)

[illegible] (la méthode par extrapolation)

[illegible]

[illegible] différents [illegible] de [illegible].

Tableau I

[illegible]

[illegible]	Teneur en [illegible] : Interpolation	Teneur en [illegible] : Extrapolation
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

Conclusions

On a [illegible] une méthode spectrophotométrique pour la détermination de [illegible] quantités [illegible] de [illegible] en présence de [illegible]. Les [illegible] expérimentaux [illegible] la possibilité de [illegible] [illegible].

*

Nous remercions [illegible] pour [illegible].

(1) [illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1537 – 1546 (1971)

ESTIMATION BY CALCULUS OF THE POLYMER DISTRIBUTION IN SODIUM-SILICATE GLASSES*)

P. BALTĂ and EUGENIA BALTĂ

Polytechnic Institute of Bucharest

Received May 15, 1971

The present contribution puts forward a scheme of the chemical-structural equilibrium in silico-alkaline melts starting from the way in which alkaline ions bring about the change in the energy of chemical bonds from the silicon dioxide network. The authors uncovered a correlation existing between the equilibrium constant of the condensation reaction of the polymers with the monomers and the ionization potential of the metal from the metallic oxide present beside SiO_2. This correlation and the polymer distributions calculated for some silicate systems by means of Masson and Pretnar relations show that with the decrease in the ionization potential, the concentration of free oxide from the system, as well as the polymerization degree of silicate polyanions are decreasing, too. The polymer distribution calculated for sodium metasilicate and sodium disilicate is in good agreement with the properties of the respective melts.

★

The polymer structure of silicate glasses is nowadays consented to by an increasing number of research workers. In previous contributions, the authors, [1,2] based on the nature of chemical bonds in the silicates, have proved that the polymer structure is one of the essential conditions enabling the obtainment of silicate glasses. By calculating the number of bridged and unbridged oxygen atoms, Stevels [3] has shown theoretically and convincingly, that silicate glasses have the structure of bi- and tridimensional polymers. The first experimental data have been obtained by Lentz[4] on sodium-silicate soluble glasses. It has been established that in aqueous sodium silicate solutions there are numerous polymer species whose concentration varies with the composition. Using Lentz's method,

---

[1] P. Baltă and E. Baltă, *Industria Ușoară*, **17**, 690 (1970).
[2] P. Baltă and E. Baltă, *Studii și Cercetări Chimie*, Acad. R.S.R. **4**, (1971).
[3] J. Stevels, *Verres et refractaires*, **7**, 91 (1953).
[4] C. W. Lentz, *Inorganic Chem.*, **3**, 574 (1964).

*) Paper delivered at the scientifical session of the teaching staff of the Polytechnic Institute, Bucharest, April 10 – 11, 1971.

Kolb and Hansen[5] have brought new and interesting data referring to some boro-silicate glasses. Masson[6] has made use of the methods of the chemistry of organic polymers in order to calculate the polymer distribution in the melts of basic iron silicates and succedded in estimating also some properties. Pretnar[7] has extended the calculus possibilities to the domain of more acid silicates with a content of up to 80% SiO_2.

Taking account of the theoretical and practical interest in the obtaining of information on the polymer distribution in melts and glasses, the authors have aimed at using Masson's and Pretnar's methods in order to estimate, by calculus, the polymer distribution in sodium-silicate-glasses.

THE CHEMICAL-STRUCTURAL EQUILIBRIUM IN SODIUM-SILICATE MELTS

Any sodium-silicate melt is usually obtained from an admixture of grains of silicon dioxide (quartz sand) and sodium carbonate. In industrial furnaces the heating of the admixture up to temperatures of the order of 1000° occurs within a few minutes. This accounts for the small amount of solid state reactions while establishing the chemical-structural equilibrium. We may consider that, from the very beginning, the decisive process in obtaining the glass is the disolution of silicon dioxide in the alkaline melt appearing at high temperatures.

The attack of the SiO_2 tridimensional network by the alkaline melt develops in successive steps due to the fact that the surface layer of (SiO_4) tetrahedrons is loosely bound to the remaining of the network.

Indeed, the tetrahedrons at the grain surface, have a foreign cation taken from the environment, bound at least to one of the oxygen peaks. Since, in the most general case, the electronegativity of this cation is smaller than that of the silicon, the intermediate oxygen is more strongly polarized by silicon. Therefore the unshared electrons of this oxygen make use to a greater extent of the free 3d orbitals of the silicon and stronger donor- acceptor bonds will result which overlap the σ bond between Si and oxygen. Concretely, if a peak of the tetrahedron were occupied by Na^+, the Si-O-(Na) bond would reach the order 1.65 as against 1.53 in the case of the Si-O-(Si) bridge from the pure silicon dioxide, i.e. from the inner of the SiO_2 grains. At the same time, the Si-O-Si bridge connecting the surface tetrahedron to the remaining of the network gets weaker, the respective Si-O-Si bonds having the order of about 1.42.[8] If two of the peaks of the tetrahedrons are occupied by Na^+ ions (e. g. metasilicate) the bridges become weaker and weaker, and the order of the respective bonds decreases up to 1.22. As Na_2O appears in the melt due to decarbonation, the weakened bridges are expected to be preferentially attacked as suggested in figure 1. Therefore in the first stage longer or shorter chains of metasilicate type will appear. In alkaline melts they probably decompose more quickly and orthosilicate is forming on the second stage. As the concentration of polymer chains and of orthosilicate increases in the melt, condensation reactions become possible such as

---

[5] K. E. Kolb and K. W. Hansen, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48**, 439 (1965); ibidem, **49**, 105 (1966).

[6] C. R. Masson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51**, 134 (1968).

[7] B. Pretnar, *Ber. der Bunsengesellschaft, Phys. Chem.*, **72**, 773 (1968).

[8] P. Baltă and E. Baltă, "*Introducere în chimia fizică a stării vitroase*" Ed. Acad., Bucharest, 1971, p. 95, 105—107.

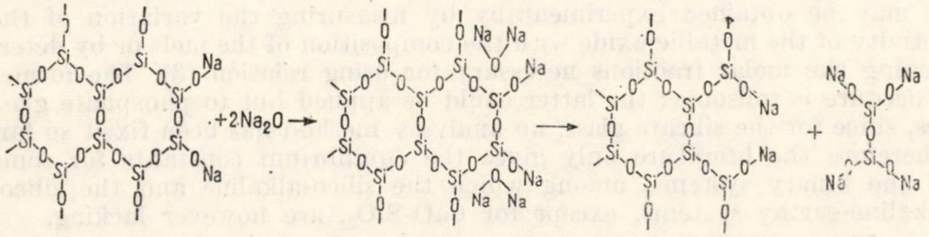


Fig. 1. — Reaction between the tridimensional SiO_2 network and the sodium oxide in the melt.

$$Si_x O_{3x+1} Na_{2x+2} + SiO_4Na_4 \rightleftarrows Si_{x+1} O_{3x+4} Na_{2x+4} + Na_2O \qquad (1)$$

In principle, such a reaction may be considered as the origin of any polymer species. Any polymer chain may result from a lower polymer by condensation with one additional monomer. An equilibrium is established that may be characterized by a constant

$$K_{1x} = \frac{N_{Si_{x+1} O_{3x+4} Na_{2x+4}} \cdot N_{Na_2O}}{N_{SiO_4 Na_4} \cdot N_{Si_x O_{3x+1} Na_{2x+2}}} \qquad (2)$$

The experimental data prove the existence of a correlation of the form:

$$\frac{N_{Si_{x+1} O_{3x+4} Na_{2x+4}}}{N_{Si_x O_{3x+1} Na_{2x+2}}} = \frac{K_{1x} \cdot N_{SiO_4 Na_4}}{N_{Na_2O}} = r \qquad (3)$$

where N — the molar fraction of the respective species, K_{1x} — the equilibrium constant of the reaction between a monomer and a polymer with x silicon atoms, r — the ratio of the geometrical progression pointing to the ratio of the successive terms of the homologue series. Knowing r and the molar fraction of a polymer series one may calculate the polymer distribution for a given composition of the binary system. Setting a series of simplifying conditions such as the linear character (chain) of polymer, the lack of branched isomers, of cycles and interconnections among chains, Masson has deduced some relations which enable the calculation of the molar fractions of the monomer and of the free oxide starting from the composition. Thus, knowing the equilibrium constant we may calculate r and then the distribution. The above conditions may be accepted as a first approximation for the basic domain of the binary system i.e. for N_{SiO_2} between 0 and 0.5.

However, finding of the equilibrium constant is no easy matter. It may be obtained experimentally by measuring the variation of the activity of the metallic oxide with the composition of the melt or by determining the molar fractions necessary for using relation (3). The former procedure is toilsome; the latter could be applied but to phosphate glasses, since for the silicate glass, no analyses method has been fixed so far. Therefore the literature only gives the equilibrium constants for some of the binary systems, among which the silico-alkaline and the silico-alkaline-earthy systems, except for CaO-SiO_2, are however lacking.

The authors have attempted to break the deadlock by finding a correlation enabling to estimate by extrapolation the equilibrium constants for systems not yet investigated.

Considering that eq. (1) may be also written as

$$2\,O^- \rightleftharpoons O^\circ + O^{2-} \tag{4}$$

one may deduce that the sense of the reaction depends on the ionization ability of the metal in the oxide present beside SiO_2. We may also attempt an analogy with the equilibrium of the reaction between an acid and a base. The reaction will be the more complete (corresponding to the sense right to left in the case of eq. (4)) as the difference between the two ionization potentials will be greater. On this basis we have tried to correlate the equilibrium constants from the literature to the ionization potentials corresponding to the valence stages of the respective metals. Fig. 2 em-

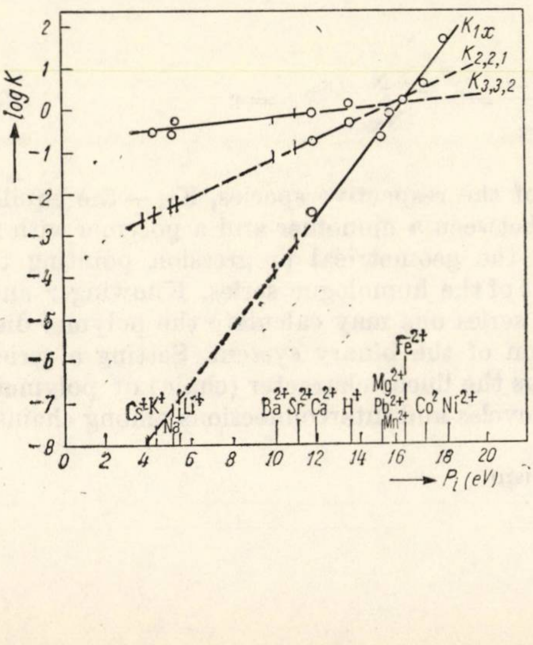


Fig. 2. — Correlation between the equilibrium constants and the ionization potential of the metal in the metallic oxides present beside SiO_2.

phasized the fact that such correlations actually exist. [8] In coordinates $\lg K/P_i$ the constants of the silicate binary systems and those of the phosphate systems shown by Masson [6] are satisfactorily located along straight lines (Indices such as $K_{2,2,1}$ point to the reacting polymer species and to one of the resulting polymers). The closeness of the equilibrium constants of the two system categories is likely due to the fact that the ionization potential of silicon and phosphorus are differing but slightly so that no differences in the behaviour of metallic oxides in the respective melts should be brought about.

Under present day conditions when experimental data referring to the equilibrium constants of silico-alkaline systems are wholly lacking, the diagram in fig. 2 advances a highly convenient possibility for their determination. For silico-alkaline systems K_{1x} has very small values (of the order of 10^{-8}) so that eventual extrapolation errors (even up to half one order of magnitude) cannot greatly influence the next calculus. Taking account of the value of the equilibrium constant, from eqs (1) and (2) we may infer that the presence of a free oxide in silico-alkaline systems is but little probable.

CALCULUS OF POLYMER DISTRIBUTION

Masson's method represents the first stage in adapting the procedures used in the domain of organic polymer (especially based on Flory works [9]) to the peculiarities of silicate inorganic polymers. To calculate ratio r by relations (3) one calculated first, based on the chemical composition, the molar fraction N_{SiO_2}. Then, one determines the molar fraction of the free oxide, or as Masson did, the ionic fraction of oxygen ions $N_{O^{2-}}$, by

$$\frac{1}{N_{SiO_2}} = 3 - K_{1x} + \frac{N_{O^{2-}}}{1 - N_{O^{2-}}} + \frac{K_{1x}\,(K_{1x} - 1)}{\left(\dfrac{N_{O^{2-}}}{1 - N_{O^{2-}}}\right) + K_{1x}} \tag{5}$$

By means of this magnitude the ionic fraction of orthosilicate ions $N_{SiO_4^{4-}}$ is then calculated, using relation

$$N_{SiO_4^{4-}} = \frac{1 - N_{O^{2-}}}{1 + K_{1x}\left(\dfrac{1}{N_{O^{2-}}} - 1\right)} \tag{6}$$

By introducing K_{1x}, $N_{O^{2-}}$ — and $N_{SiO_4^{4-}}$ into rel. (3) we get r and the calculation of the ionic fraction of silicate polyanions present in the respective melt becomes possible.

---

[9] P. J. Flory, *"Principles of Polymer Chemistry"*, Cornell Univer. Press, Ithaca, New York, 1953.

The determination of $N_{O^{2-}}$ from relation (5) is hard enough. Therefore if we aim at establishing the distribution curves of polymer species in the applicability domain of Masson's method ($0 < N_{SiO_2} < 0.5$) we should better choose various values for $N_{O^{2-}}$, we should calculate $N_{SiO_4^{4-}}$ from relation (6) and then ratio r; to find out the corresponding composition relation (5) should be used in order to determine N_{SiO_2}. In this handy way we have calculated the distribution for the system $SiO_2 - Na_2O$ using for constant K_{1x} the value obtained from the diagram in fig. 2, i.e. 8×10^{-8}. To find some regularities we have carried out similar calculations for the systems $SiO_2 - CaO$ and $SiO_2 - PbO$ for which the constants K_{1x} have the values 0.003 and 0.2.[6] The diagrams obtained are compared in fig. 3 to that calculated by Masson for the $SiO_2 - FeO$ systems with the constant $K_{1x} = 1.4$.

Due to the different values of equilibrium constants, the polymer distribution in the binary systems under investigation presents markedly different aspects. In this composition domain orthosilicates (i.e. the monomer) are prevailling. Species with 2, 3 and several Si atoms appear in traceable amounts at SiO_2 concentrations, the greater as the value of the constant K_{1x} is smaller. The system $SiO_2 - Na_2O$, with the smallest K_{1x} is practically monodisperse up to the orthosilicate composition. Along the same line (i.e. with the decrease in the K_{1x} constant) increases the total concentration of silicates to the detriment of the free oxide. To illustrate more suggestively this finding we have represented in fig. 4 the variation of the monomer concentration in melts with orthosilicate composition with respect to the ionization potential of the respective metals, considered as prime factor which, as seen in fig. 2, determines the value of equilibrium constants. The respective curve suggests that at ionization potentials smaller than about 8 eV the corresponding oxides react "quantitatively" with SiO_2 and the resulting melts are actually monodisperse up to the orthosilicate composition ($N_{SiO_2} = 0.333$).

The relations used by Masson do not allow to calculate the polymer distribution for compositions richer in SiO_2 than the metasilicate. The diagrams in fig. 3 show that at $N_{SiO_2} = 0.5$ the dimer monomer and some other lower polymer are vanishing. However, it does not result that the weight of higher polymer would increase, as expected in the vicinity of the metasilicate composition. Generally, no information in the polymer distribution in the melts with a higher SiO_2 content i.e. those melts which can be obtained in vitreous state, could be made available, following this pathway. A substantial progress has been achieved by Pretnar.[7] Starting from the same equilibrium equation (1) written as (4), the equilibrium constant may be expressed as:

$$K_{1x} = \frac{n_{O^0} \cdot n_{O^{2-}}}{(n_{O^-})^2} \tag{7}$$

where n — the number of atoms in the respective oxygen species. Defining the right-hand side members of relations (7) function of composition and introducing the notion of polymerization degree (P) we can express the equilibrium constant function of the number of moles of metallic oxid

(n_{MO}), the number of moles of silicon dioxide (n_{SiO_2}) and of the polymerization degree

$$K_{1x} = \frac{P^2 + P\left(\frac{n_{MO}}{2n_{SiO_2}} - 1\right)}{4\,(1 - P)^2} \tag{8}$$

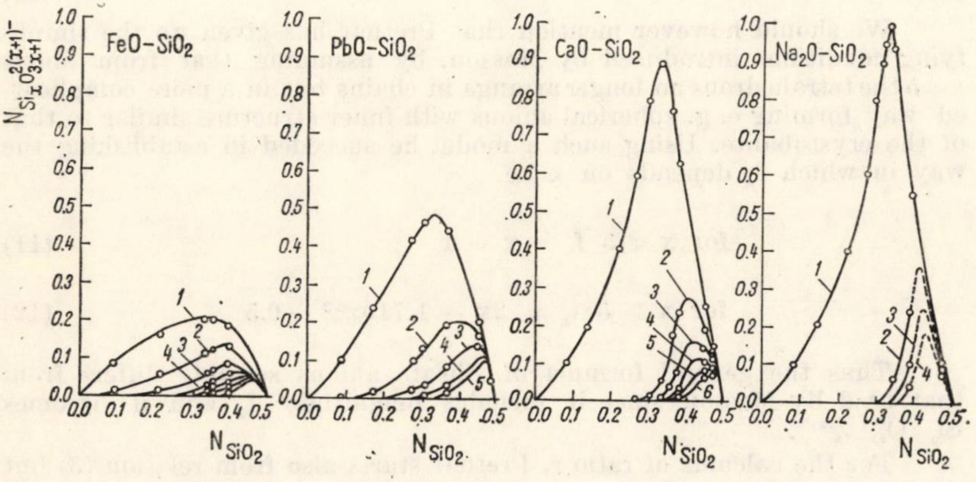


Fig. 3. — Polymer distribution in the SiO_2— poorer half of some binary systems.
1, monomers, 2, dymers, 3, trimers, 4, tetramers, and so on.

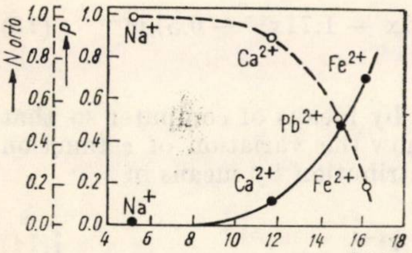


Fig. 4. —Variation of monomer concentration and of the polymerization degree in the melts with the composition of some orthosilicates, function of ionization potential.

The polymerization degree is defined as the ratio between the number of oxygen bridges (bonds between (SiO_4) tetrahedrons) from the real structure and the number of theoretically possible bridges. The corresponding relation is

$$P = \frac{\sum_x f_x \cdot n_x}{2\,n_{SiO_2}} \tag{9}$$

where n_x — the number of moles from the polymer species with x tetrahedrons and f_x — the number of oxygen bridges within the polymer with x tetrahedrons. Practically if we know K_{1x} we may determine P by means of relation (8) obtaining

$$P = - \frac{1}{2 - 8K_{1x}}\left[1 - \frac{n_{MO}}{2n_{SiO_2}} - 8K_{1x} + \sqrt{1 + \frac{n_{MO}}{2n_{SiO_2}}\left(\frac{n_{MO}}{2n_{SiO_2}} + 16K_{1x} - 2\right)}\right] \tag{10}$$

We should however mention that Pretnar has given up the simplifying conditions introduced by Masson, by assuming that from about $x=5$ the tetrahedrons no longer arrange in chains but in a more complicated way forming e. g. spherical anions with inner structure similar to that of the crystobalite. Using such a model he succeded in establishing the way in which f_x depends on x i.e.

$$\text{for } x < 5 \quad f_x = x - 1 \tag{11}$$

$$\text{for } x > 5 \quad f_x = 2x - 1.710x^{2/3} - 0.5 \tag{12}$$

Thus the general formula of silicate anions sensibly differs from that used by Masson since it includes magnitude f_x and it becomes $Si_x\ O_{4x-fx}^{(4x-2fx)-}$.

For the calculus of ratio r, Pretnar starts also from relation (3) but reaches a correlation of this magnitude with the polymerization degree P :

$$\frac{2P}{(1-r)^2} = \sum_{x=1}^{5} (x-1) \cdot r^{x-1} + \sum_{x=6}^{\infty} (2x - 1.71x^{2/3} - 0.5)\, r^{x-1} \tag{13}$$

The correlation has been concretized by means of computer so that a table and a curve are available [7] which show the variation of r function of P. Knowing r one may calculate the distribution by means of

$$n_x = n_{SiO_2}(1-r)^2\, r^{x-1} \tag{14}$$

As a first application of Pretnar's method we have calculated the variation in the polymerization degree function of K_{1x} constants for the composition of orthosilicates in the previously studied systems. The values obtained are represented in fig. 4 also function of the ionization potential. The results are in very good agreement to those previously obtained. At ionization potentials smaller than 8 eV the polymerization degree is practically null. Beyond this value P increases rapidly tending to 1 at $P_i \simeq$ 17 eV. Any oxide whose ionization potential is greater than 17 eV is assumed not to react with SiO_2, this maintaining its tridimensional compact structure. This conclusion could prove to be highly useful for the understanding and the interpretation of the behaviour of various oxides in silicate melts.

By calculating the polymerization degree of melts, of various composition, from the system SiO_2 — Na_2O we find out (fig. 5) that on going beyond the orthosilicate composition, P increases rapidly so that at usual composition of industrial glasses it acquires values markedly higher than 0.5. The diagram shows very suggestively the important structural changes occurring in the melts with the increase in the SiO_2 content.

Fig. 6 represents the distribution of polymer species in the melts with the composition of sodium metasilicate and sodium disilicate; for the sake of comparison we have also calculated the curve corresponding to the calcium metasilicate.

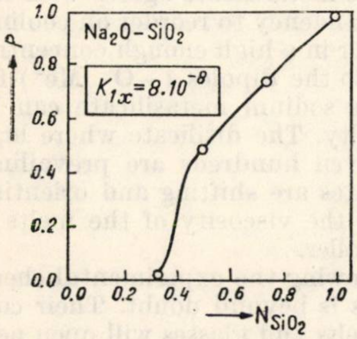


Fig. 5. —Variation of polymerization degree with the composition in the system SiO_2-Na_2O.

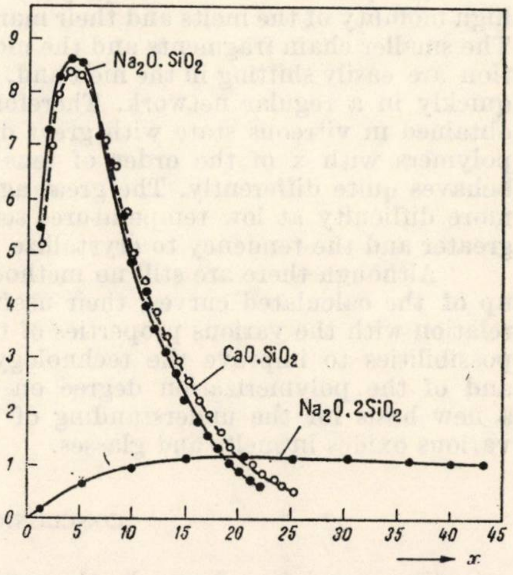


Fig. 6. — Polymer distribution in sodium metasilicate and calcium metasilicate as well as in sodium disilicate.

To this end we first obtained P from (10) and then, based on Pretnar's data referring to the correlation expressed by eq. (13) we obtained r. By relation (14) we have calculated the number of moles from the polymers with x between 1 and 23 for metasilicates and up to $x = 45$ for disilicate. The molecular weight of each polymer species has been calculated with the formula obtained from the general formula already mentioned, when f_x has been replaced according to relations (11) and (12).

It has been surprisingly found out that in the metasilicates under study, the tetramers are in the greatest concentration. The distribution curve is rather narrow, the species with x greater than 23 being in negligible amounts. The slight discrepancy between the curves of the sodium metasilicate and those of the calcium metasilicate suggests that with the increase in the constant K_{1x} (i. e. the ionization potential) the distribution curve will be almost flattened increasing the concentration of the higher polymers.

As to the disilicate we noticed a hardly stressed maximum at $x \simeq 20$. Except for the lower polymers, the concentration of the other species varies very slow with x so that we can imagine that the most varied polymer types are present in the melt.

Although there are only the first results of this kind obtained for the system $SiO_2 - Na_2O$ and $SiO_2 - CaO$ they allow even now an atempt of correlation with the properties of the respective melts and of estimation of the value of the calculus method used.

The prevalence of lower polymer in the metasilicate agrees with the high mobility of the melts and their marked tendency to reorder on cooling. The smaller chain fragments and the monomer in a high enough concentration are easily shifting in the melt and, due to the dipoles ($-O^- Me^+$) fix quickly in a regular network. Therefore the sodium metasilicate can be obtained in vitreous state with great difficulty. The disilicate where high polymers with x of the order of tens or even hundreds are prevailing, behaves quite differently. The great aggregates are shifting and orienting more difficulty at low temperatures so that the viscosity of the melts is greater and the tendency to crystallize is smaller.

Although there are still no methods allowing the experimental check up of the calculated curves, their usefulness is beyond doubt. Their correlation with the various properties of the melts and glasses will open new possibilities to improve the technology. The dependence of distribution and of the polymerization degree on the ionization potential, provides a new basis for the understanding of the structural part played by the various oxides in melts and glasses.

CONCLUSIONS

The correlation found by the authors between the equilibrium constant of the condensation reaction of polymers with the monomers and the ionization potential of the metal from the oxide present beside SiO_2 make possible the calculation of the polymer distribution also in the system for which the equilibrium constants have not yet been determined experimentally.

This correlation as well as the distributions calculated for some systems show that with the decrease in the ionization potential of the metal, the concentration of the free oxide present in the system will decrease, as also the polymerization degree of silicate polyanions.

In view of the foregoing we may estimate the way the various oxides exist in silicate glasses.

The distribution calculated for sodium metasilicate and calcium metasilicate as well as for sodium bisilicate are in good agreement with the properties of the respective melts and their tendency to undercooling in vitreous state.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1547–1554 (1971)

ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION DES DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES. VIII*

MÉTHODE PHOTOCOLORIMÉTRIQUE POUR LA RECHERCHE DES POLYMÈRES ACÉTYLÉNIQUES**

CRISTOFOR SIMIONESCU, SVETLANA DUMITRESCU et MARIA GROVU
Institut Polytechnique de Jassy, 11, str. 23 August

Reçu le 2 avril 1971

On a établi une nouvelle méthode d'étude de la cinétique du processsus de polymérisation du phénylacétylène. Cette méthode repose essentiellement sur les déterminations indirectes par photocolorimétrie des conversions, après un préalable étalonnage de l'appareil. L'étalonnage a été réalisé en utilisant une solution de polymère dans le monomère même, en présence ou en l'absence des réactifs de couleur pour la double liaison conjuguée (acide trichlor-acétique et trichlorure d'antimoine). On a établi la manière dont les dimensions de la macromolécule influent sur la densité optique. On a adapté à ce propos la loi de Bouguer-Lambert aux mesures de conversion. La méthode s'est avérée sensible, permettant d'apprécier des variations et des degrés de conversion aussi petits que possible.

1. INTRODUCTION

La polymérisation du phényl-acétylène (PhA) constitue un exemple de réaction qui mène à la formation des macromolécules contenant des liaisons doubles conjuguées où les électrons π sont capables de se déplacer librement dans les limites de la chaîne conjuguée. La structure électronique d'un tel système confère aux polymères des propriétés électrophysiques spécifiques des semi-conducteurs organiques.

Eu égard aux perspectives intéressantes qu'offre l'application pratique de cette classe de composés macromoléculaires [1-4], la connaissance de la cinétique et du mécanisme de formation des polymères se caractérisant par un système continu de liaisons doubles conjuguées en chaîne, de même que la connaissance de leur comportement sous l'aspect des propriétés électrophysiques suscitent un grand intérêt.

---

* VII : Cr. Simionescu et Sv. Dumitrescu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. Bucarest*, **17**, 343 (1969).

** Travail présenté à la Conférence nationale de Chimie Analytique Eforie Nord, Roumanie, 24–28 septembre, 1969.

[1] S. S. Oganesov, V. B. Marcovichi, Ya. M. Pauşhkin et A. E. Lunin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **191**, 330 (1970).

[2] J. Gallard et Ph. Traynard, *ORAS*, **254**, 3529 (1962).

[3] B. D. Mc. Michael, E. A. Kmetco et S. Mrozowski, *J. Opt. Soc. Amer.*, **44**, 26 (1954).

[4] G. B. F. Goff, Pat. engl., cl. L 7, N° 804 911, 26 II-58, RJE 7 (1960), réf. 5, 3559P.

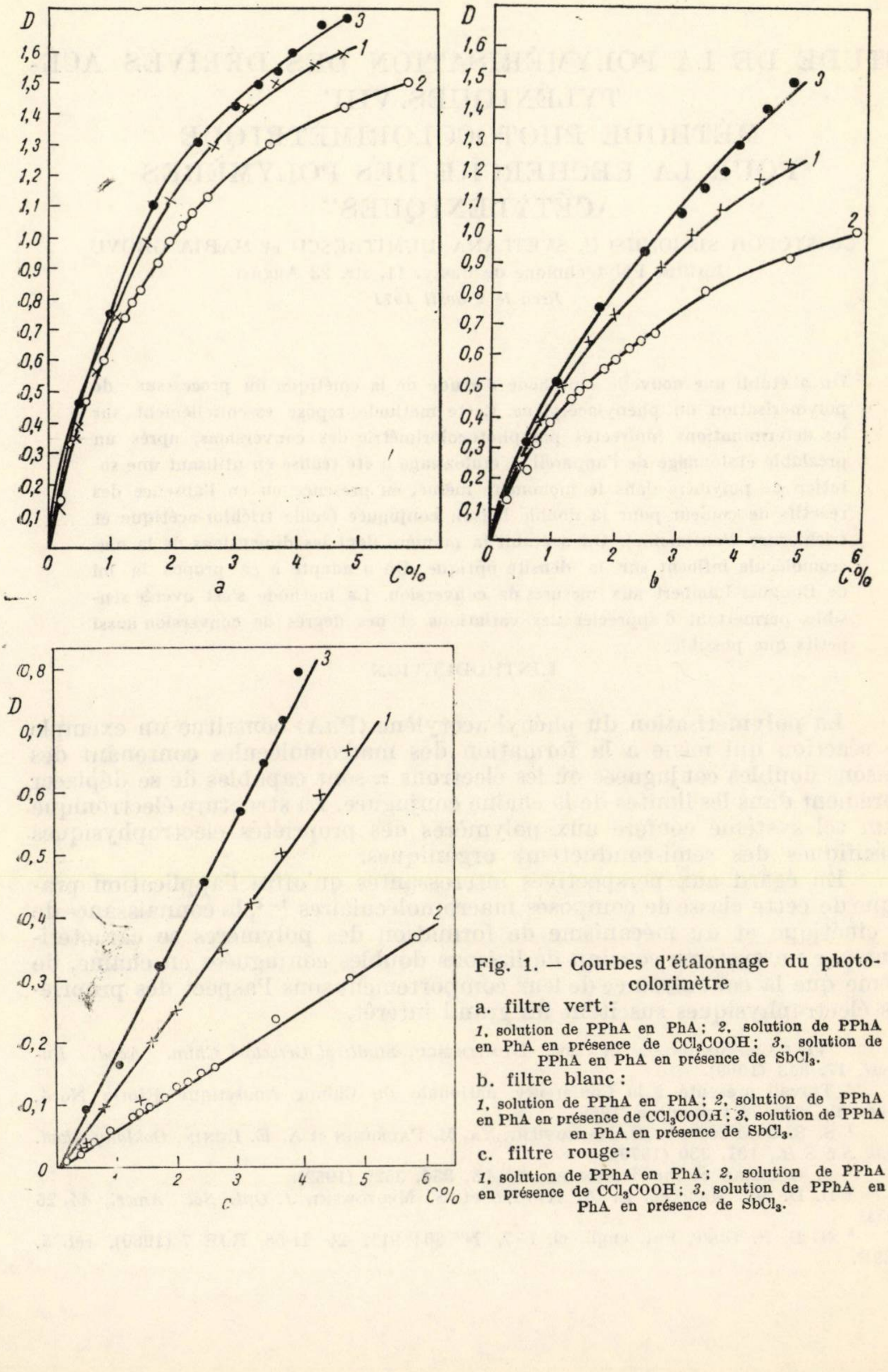


Fig. 1. — Courbes d'étalonnage du photocolorimètre

a. filtre vert :

1, solution de PPhA en PhA ; *2*, solution de PPhA en PhA en présence de CCl_3COOH ; *3*, solution de PPhA en PhA en présence de $SbCl_3$.

b. filtre blanc :

1, solution de PPhA en PhA ; *2*, solution de PPhA en PhA en présence de CCl_3COOH ; *3*, solution de PPhA en PhA en présence de $SbCl_3$.

c. filtre rouge :

1, solution de PPhA en PhA ; *2*, solution de PPhA en présence de CCl_3COOH ; *3*, solution de PPhA en PhA en présence de $SbCl_3$.

L'utilisation de la méthode photocolorimétrique pour l'étude de la polymérisation photochimique du phényl-acétylène nous a été suggérée[5] par le fait que la polymérisation du PhA sous l'action des radiations UV se produit avec de petites conversions. Dans ces conditions, la méthode photocolorimétrique permet d'enregistrer les variations de conversion aussi petites soient-elles sous forme de variations de densité optique du milieu de réaction, sans qu'il soit nécessaire de séparer le polymère, comme dans le cas des méthodes classiques d'investigation de la cinétique des réactions de polymérisation.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les réactifs de base utilisés dans la polymérisation du PhA ont été synthétisés dans le laboratoire. Le phénylacétylène a été synthétisé d'après la méthode de Hessler, en partant de l'acide cinnamique par l'action de l'hydroxyde de potassium sur le β-bromostyrolène.

On a employé, en vue d'enregistrer les variations de la conversion pendant le processus de la photopolymérisation, le photocolorimètre фэк-М en tant que fonction de la variation de la densité optique du milieu de réaction.

Il est connu que le polyphényl acétylène donne les solutions colorées dans les solvants organiques (benzène, acétone, etc.), comme dans le monomère propre PhA. Il présente aussi des réactions de couleur avec le trichlorure d'antimoine et l'acide trichloracétique, spécifiques des liaisons doubles conjuguées[6].

En nous basant sur ces réactions qualitatives du PhA, nous avons tracé les courbes d'étalonnage du photocolorimètre pour toute la gamme de filtres (fig. 1). C'est de cette façon que l'on a pu déterminer les densités optiques des solutions colorées de polymère, à concentrations différentes.

On a utilisé un nombre plus grand de filtres lumineux dans le but d'obtenir une plus grande précision des mesures photocolorimétriques. Leurs caractéristiques spectrales sont indiquées dans la fig. 2.

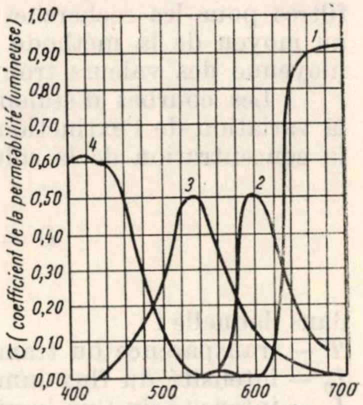


Fig. 2. — Caractéristiques spectrales des filtres de lumière
1, filtre rouge; 2, filtre jaune; 3, filtre vert; 4, filtre bleu.

---

[5] Cr. Simionescu, Sv. Dumitrescu et M. Grovu, *Étude sur la polymérisation des dérivés acétyléniques. III. Cinétique de la photopolymérisation du phénylacétylène* (à paraître dans Revue roumaine de Chimie).

[6] A. A. Berlin, M. I. Cherkasin et I. P. Cerniseva, « Khimia atzetilena », Izdateltsvo Nauka, Moscou, 1968, p. 331–336.

On constate que le filtre rouge, correspondant aux longueurs d'onde comprises dans l'intervalle 680—690 mμ, présente la perméabilité lumineuse maximale.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans le cas des solutions de substances monodisperses au point de vue de la masse moléculaire, étant connue la courbe d'absorption de la lumière pour la solution à analyser, on peut choisir un filtre idéal qui laisse passer seulement les radiations absorbées par la solution et retient toutes les autres. Un filtre idéal est celui dont le minimum d'absorption lumineuse coïncide avec le maximum d'absorption de la solution, c'est-à-dire la couleur du filtre idéal doit être complémentaire de la couleur de la solution.

Lorsqu'il s'agit des composés macromoléculaires, qui se caractérisent par une polydispersion plus grande ou plus petite, le choix d'un filtre idéal présente quelques difficultés. La polydispersion du PPhA a été mise en évidence par la méthode de calcul LCAO-MO et par les spectres électroniques. C'est ainsi que l'on a calculé, à partir des diagrammes des niveaux d'énergie du monomère et des oligomères inférieurs (dimères, trimères) l'énergie de transition de l'ordre I pour chacun des produits mentionnés. On a constaté que la valeur de cette énergie diminue à partir du monomère vers les oligomères parallèlement à l'augmentation du degré de polymérisation, ce qui doit conduire à un déplacement du maximum d'absorption du spectre électronique vers des longueurs d'onde de plus en plus grandes. Le phénomène du déplacement batochrome a été vérifié expérimentalement [7].

C'est ainsi que l'on explique pourquoi dans le spectre électronique duPPhA brut (polydisperse) il n'apparaît pas un maximum prononcé. Ces considérations justifient la nécessité d'utiliser une large gamme de filtres pour les recherches cinétiques. Les constantes cinétiques établies au moyen de la méthode photocolorimétrique doivent représenter une moyenne des valeurs trouvées pour chacun des filtres en particulier.

Les courbes d'étalonnage du photocolorimètre (fig. 1) expriment la variation de l'extinction (E), ou de la densité optique (D), fonction de la concentration de la solution, conformément à l'équation :

$$D = 1\mathrm{g}^{-}\, 1/T = 1\mathrm{g}\,\frac{I_0}{I_t} = \varepsilon\, \mathrm{C}l \tag{1}$$

dans laquelle :

T — transparence ou transmission
I_0 — intensité du flux lumineux incident
I_t — intensité du flux lumineux qui passe par la solution
ε — coefficient d'extinction
C — concentration de la solution
l — épaisseur de la couche de solution

---

[7] Sv. Dumitrescu, C. Simionescu et V. Sahini, *Bul. Inst. Politeh. Iaşi*, **19**, *1—2*, 407 (1968).

La relation de la densité optique dérive de la loi connue de Bouguer — Lambert — Beer :

$$I_t = I_0 \; x \; 10^{-\varepsilon C l} \tag{2}$$

Si l'épaisseur de la couche et la concentration de la solution restent constantes, l'intensité du flux lumineux transmis, de même que la densité optique de la solution dépendent du coefficient d'extinction. La valeur de ce coefficient varie dans de très larges limites pour différentes substances et caractérise la sensibilité de la détermination ; plus la valeur ε est grande, plus la sensibilité sera grande. ε dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente, de la température de la solution et de la nature de la substance dissoute.

Pour mettre en évidence l'influence des variations de la masse moléculaire du polymère sur la densité optique des solutions du PPhA, on a étudié la variation de la densité optique fonction de la masse moléculaire, en maintenant constante la concentration (1%) et en employant une large gamme de filtres (fig. 3).

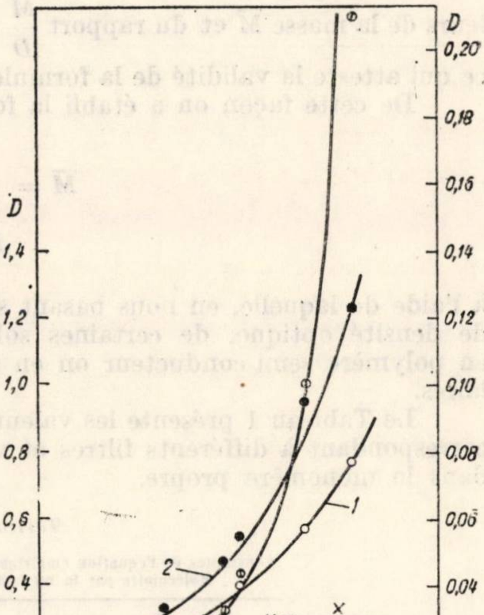


Fig. 3. — Courbes de variation de la densité optique avec la masse moléculaire des solutions de PPhA de concentration constante (1 %)

1, filtre blanc ; *2* filtre vert ; *3*, filtre rouge.

On a appliqué la méthode de linéarisation pour établir la formule empirique qui exprime assez exactement la dépendance entre les valeurs numériques données des paramètres expérimentaux [8]

$$y = \frac{x}{a + bx} \tag{3}$$

On a trouvé que la formule empirique (3) est adéquate pour la caractérisation des courbes expérimentales de la fig. 3 pour tous les filtres et tout l'intervalle étudié des masses moléculaires.

Pour linéariser l'équation on a proposé une échange des variables. Le procédé utilise la relation

$$Y = x/y \text{ dans laquelle } Y = \overline{M}/D \tag{4}$$

$\overline{M}$ étant la masse moléculaire, et D la densité optique.
La fonction linéaire obtenue a la forme

$$\overline{M}/D = a + b\overline{M} \tag{5}$$

En représentant sur le diagramme en coordonnées rectangulaires les valeurs de la masse $\overline{M}$ et du rapport $\frac{\overline{M}}{D}$ (fig. 4) on obtient une ligne droite, ce qui atteste la validité de la formule empirique choisie.

De cette façon on a établi la formule empirique de calcul (6) :

$$\overline{M} = \frac{a}{\frac{1}{D} + b} \tag{6}$$

à l'aide de laquelle, en nous basant sur les mesures photocolorimétriques de densité optique, de certaines solutions à concentrations constantes en polymère semi-conducteur on en peut déterminer les masses moléculaires.

Le Tableau 1 présente les valeurs empiriques des constantes a et b correspondant à différents filtres et valables pour les solutions de PPhA dans le monomère propre.

Tableau 1

Constantes de l'équation empirique de détermination de la masse moléculaire par la méthode photocolorimétrique

Constantes	Filtres		
	blanc	vert	rouge
a	3,530	3,070	74,080
b	−3,3	−3,17	−96,5

---

[8] L. M. Batuner et M. E. Pozin, «Metode matematice în tehnica chimică », Ed. tehnică, Bucarest, 1956, p. 505.

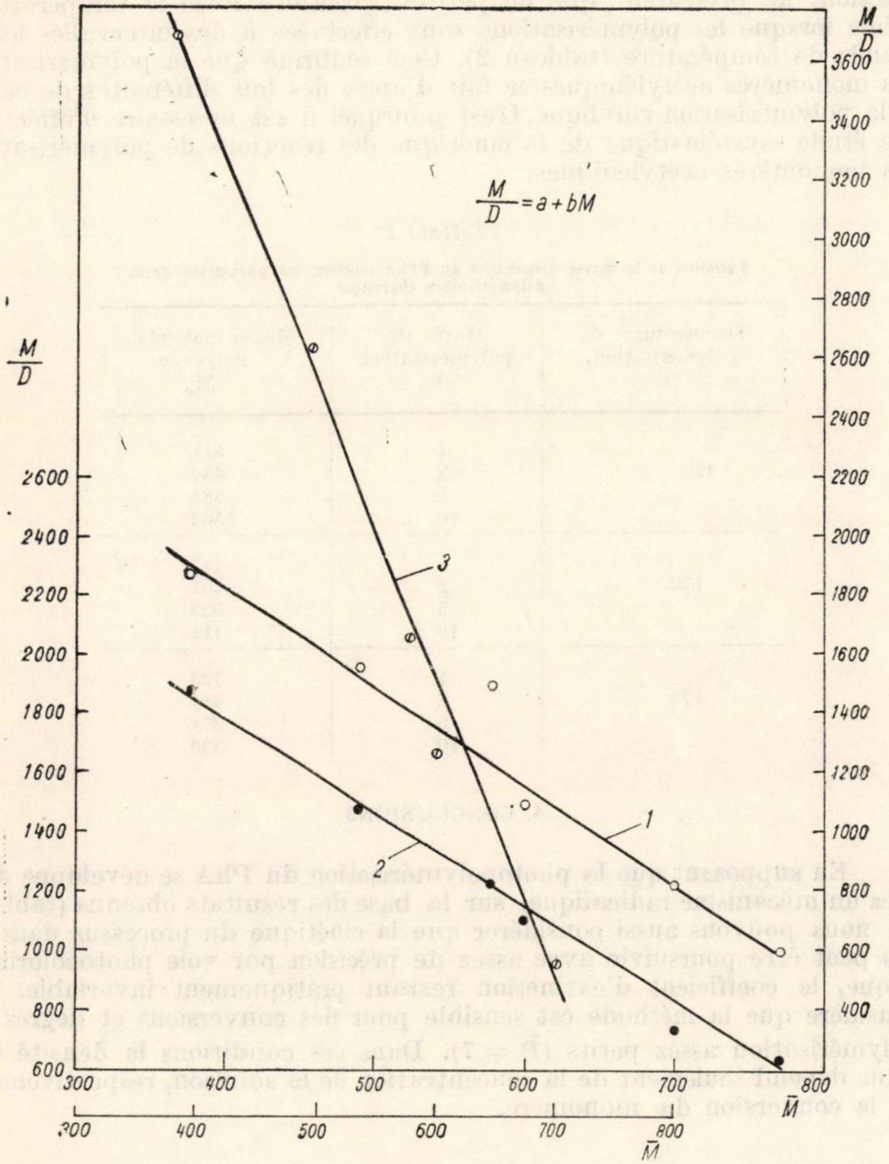


Fig. 4. — Linéarisation de la formule empirique $y=x/a+bx$ représentée en coordonnées rectangulaires.

1, filtre vert ; *2*, filtre blanc ; *3*, filtre rouge.

Dans le cas de la polymérisation radicalique du PhA, le degré moyen de polymérisation ne change pratiquement pas avec le temps de la réaction, ne présentant que de petites variations avec la température, même lorsque les polymérisations sont effectuées à des intervalles assez grands de température (tableau 2). Ceci confirme que la polymérisation des monomères acétyléniques se fait d'après des lois différentes de celles de la polymérisation vinylique. C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer une étude systématique de la cinétique des réactions de polymérisation des monomères acétyléniques.

Tableau 2

Variation de la masse moléculaire du PPhA fonction des paramètres de la polymérisation thermique

Température de polymérisation, °C	Durée de polymérisation h	Masse moléculaire moyenne $\overline{M}_n$
150	1	511
	2	480
	5	588
	10	563
170	1	417
	2	457
	5	523
	10	414
190	1	323
	2	387
	5	374
	10	320

4. CONCLUSIONS

En supposant que la photopolymérisation du PhA se développe d'après un mécanisme radicalique, sur la base des résultats obtenus (tableau 2), nous pouvons aussi considérer que la cinétique du processus dans ce cas peut être poursuivie avec assez de précision par voie photocolorimétrique, le coefficient d'extinction restant pratiquement invariable. On considère que la méthode est sensible pour des conversions et degrés de polymérisation assez petits ($\overline{P} = 7$). Dans ces conditions la densité optique dépend seulement de la concentration de la solution, respectivement de la conversion du monomère.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1555–1566 (1971)

CARBONIUM ION REACTIONS. VII*
DEAMINATION REACTIONS IN DIBENZOCYCLOHEPTANE AND DIBENZOCYCLOÖCTANE SYSTEMS

ECATERINA CIORĂNESCU, AURORA BUCUR, M. BANCIU, F. BADEA,
M. ELIAN and C. D. NENITZESCU**

Center of Organic Chemistry
Splaiul Independenţei 202B, Bucharest, Romania

Received May 13, 1971

The nitrous acid deaminations of 7-aminomethyl-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene (1-NH_2), 7-amino-1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene (2-NH_2) as well as of the saturated analogues 14 and 18-NH_2 were studied in different reaction conditions. The reaction product from 1-NH_2 and 2-NH_2 was 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-trien-7-ol acetate (2-OAc) whereas starting from 14 and 18-NH_2 the corresponding saturated acetate 18-OAc is obtained. In both cases the initial amine was partially recovered as acetylderivative. The reaction mechanism of the deamination is discussed in comparison with the solvolysis reactions of the same systems derivatives. The important role of benzylic cations in these deaminations is underlined.

During the preparation of the amines 2-NH_2 and 18-NH_2 by $LiAlH_4$ reduction of the corresponding oximes, two aziridines 17 and 19 were formed in good yields. The assigned structures were substantiated by physical and chemical evidence.

INTRODUCTION

As previously reported[1,2] the acetolysis of 7-tosyloxy-methyl-1::2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene (**1**-OTs) carried out in the presence of sodium acetate led (after alkaline hydrolysis) to 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-trien-7-ol (**2**-OH) as a major product (85%) and to the pair of bridged epimeric alcohols *exo*- and *endo*-2:3,6:7-dibenzobicyclo [3.2.1] octa-2,6-dien-4-ol (**4**-OH, 6,5%). The unbuffered acetolysis of **1**-OTs

---

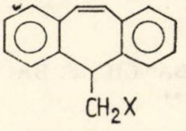
*) Part VI. E. Ciorănescu, M. Banciu, M. Elian, A. Bucur and C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.*, **739**, 121 (1970).

**) Deceased on July 28, 1970.

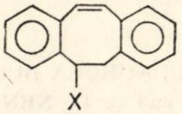
[1] E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Elian, M. Banciu, M. Voicu and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, 1964, 3835; *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 141, 149, 161 (1965).

[2] E. Ciorănescu, A. Bucur, F. Badea, M. Rentzea and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 1867.

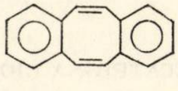
afforded the initial alcohol (**1**-OH, 81%) and 2:3,5:6-dibenzobicyclo [2.2.2] octa-2,5-dien-7-ol (**5**-OH, 8,5%). In both instances small amounts of two hydrocarbons were also formed, namely 1:2,5:6-dibenzocyclo-öctatetraene (**3**) and 7-methylene-1: 2,5: 6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene (**6**) [1,2].



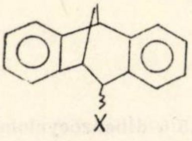
1



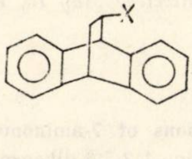
2



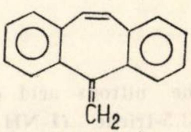
3



4



5



6

Derivatives of system **2**, resulted from the buffered solvolysis of **1**-OTs, represent the products of kinetic control. They are transformed in derivatives of system **1** under thermodynamic control conditions. Thus treatment of the alcohol **2**-OH (or of its acetate **2**-OAc) with *p*-toluenesulfonic acid in acetic acid at room temperature, affords after 1—24 hr., **2**-OAc. On heating under reflux for one hour, **1**-OTs, formed by internal return, was isolated in very good yields (88%). After 24 hrs of heating the main product was **1**-OAc (88%) besides small amounts of **5**-OAc (6%) and **3** + **6** (6%).

$$\text{2-OH (or 2-OAc)} \xrightarrow{\text{TsOH + AcOH}} \begin{cases} \xrightarrow[\text{1–24 hrs.}]{\text{25°C}} \text{2-OAc} \\ \xrightarrow[\text{1 hr}]{\text{refl.}} \text{1-OTs} \\ \xrightarrow[\text{24 hrs.}]{\text{refl.}} \text{1-OAc} \end{cases}$$

Even formic acid is sufficiently strong to perform the transformation **2** → **1** :

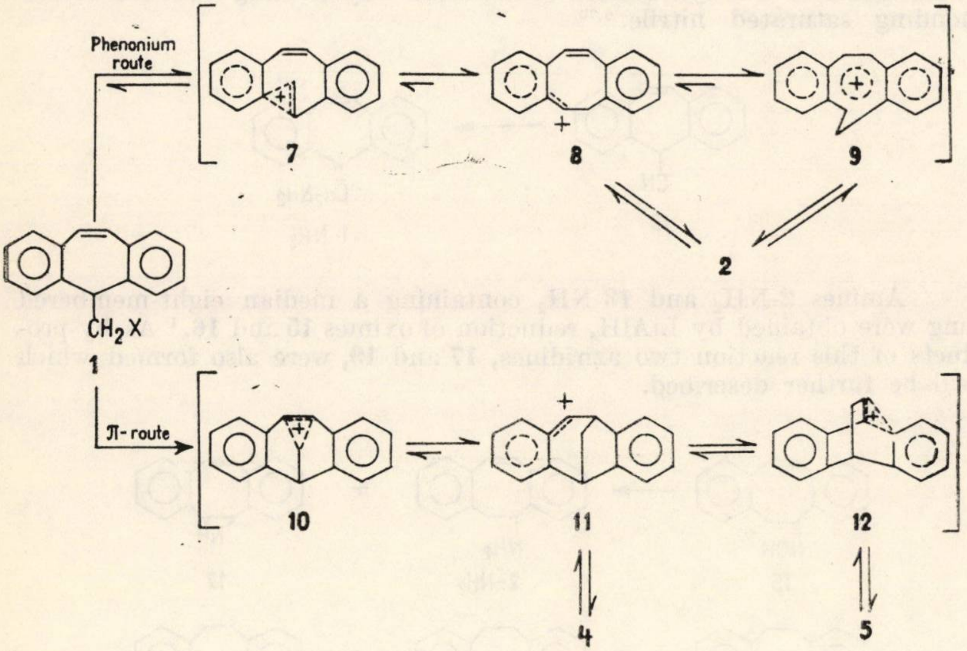
$$\text{2-OAc} \xrightarrow[\text{25°C, 1–24 hrs.}]{\text{HCOOH}} \text{2-OCHO}$$

$$\text{2-OAc (or 2-OCHO)} \xrightarrow[\text{refl., 1 hr.}]{\text{HCOOH}} \text{1-OCHO}$$

The kinetic control products, namely the esters **2**-OAc and **2**-OCHO, under conditions favouring repeated reionization (strong acid, heat) are converted to derivatives of the thermodynamically stable system,

1-OAc and **1**-OCHO. As a matter of fact at room temperature, even in the presence of a strong acid the transformation **2** → **1** takes no place (anyway at the most with a very small rate) and the reaction is kinetically controlled.

To account for the formation of the various products (**1** — **6**) it was admitted [1,2] that solvolysis of systems **1** and **2** proceeds through two types of intermediates which arise by ionization with assistance either from the aromatic ring or from the double bond. The first path, the phenonium route, is reversible and implies the formation of a phenonium ion (**7**) which can rearrange to a benzylic-(**8**) or even to a dibenzohomotropylic cation (**9**) [1,3] both more stable than the phenonium ion. The interconversion reactions of the systems **1** $\rightleftarrows$ **2** by ring expansion or contraction can be explained by the intervention of these intermediates (**7** — **9**). The second path, the π-route, is practically irreversible and implies the formation of different nonclassical cations (**10** — **12**) leading to the bridged systems **4** and **5**. In this series, derivatives **4** are the products of kinetic control, whereas those of the type **5** represent the products of thermodynamic control. [4,5]



---

[3] G. Mateescu, C. D. Nenitzescu and G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6235 (1968).

[4] a) S. J. Cristol, F. Pwu Parungo and D. E. Plorde, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2870 (1965); b) S. J. Cristol, F. Pwu Parungo, D. E. Plorde and K. Schwarzenbach, *ibid.*, **87**, 2879 (1965).

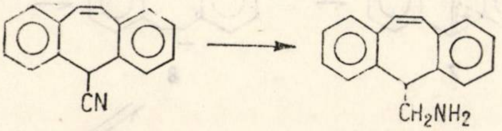
[5] E. Ciorănescu, A. Mihai, G. Mihai, M. Elian and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 175 (1965).

As a result of these findings it seemed interesting to investigate the behaviour of the amines corresponding to systems **1** and **2**. The formation of carbonium ions by a process different from solvolysis may bring supplementary informations concerning the nature of intermediate species which arise during the course of these reactions.

In the present work the synthesis and results of deamination of amines **1**-NH_2 and **2**-NH_2 are described. In order to make a comparative study, the corresponding saturated amines (**14** and **18**-NH_2) without a double bond in the median ring were also synthesized and submitted to deamination.

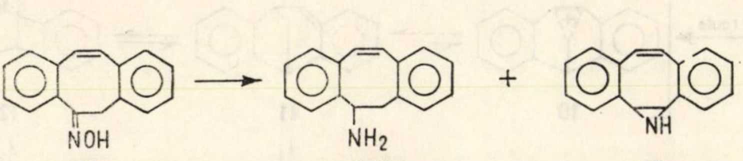
RESULTS AND DISCUSSION

The 7-aminomethyl-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene (**1**-NH_2) was prepared from 7-cyanodibenzocycloheptatriene (**13**),[6] by $LiAlH_4$ reduction. This amine has been mentioned in a recent patent.[7a] The saturated amine **14** was synthesized in the same way starting from the corresponding saturated nitrile.[6,7b]

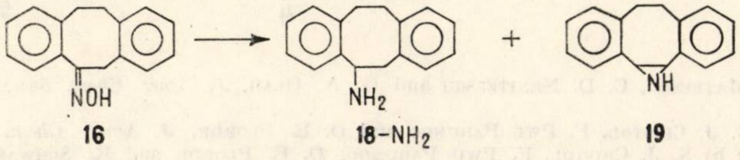


13 1-NH_2

Amines **2**-NH_2 and **18**-NH_2 containing a median eight-membered ring were obtained by $LiAlH_4$ reduction of oximes **15** and **16**.[1] As by-products of this reaction two aziridines, **17** and **19**, were also formed which will be further described.



15 **2**-NH_2 **17**



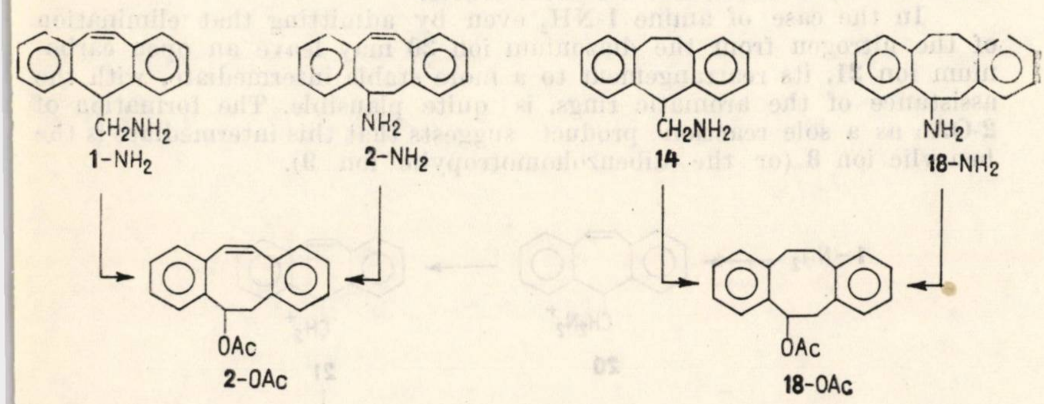
16 **18**-NH_2 **19**

---

[6] M. A. Davis, S. O. Winthrop, J. Stewart, F. A. Sinahara and F. Herr, *J. Med. Chem.*, **6**, 251 (1963); M. A. Davis, S. O. Winthrop, R. A. Thomas, F. Herr, M. P. Charest and R. Gaudry, *ibid.* **7**, 88 (1964).

[7] a) Amer. Patent 6, 517, 264 (Merck); Chem. Abstr., **65**, 18542 (1966); b) L. G. Humber and M. A. Davis, *Canad. J. Chem.*, **44**, 2113 (1966).

The deamination reactions were carried out following several procedures : *a*) treatment of the amine in glacial acetic acid with sodium nitrite ; *b*) treatment of the hydrochloride in aqueous acetic acid with sodium nitrite ; *c*) treatment of the *p*-toluenesulfonate in glacial acetic acid with amyl nitrite. In all cases during the nitrite addition the temperature was maintained at 2–5° ; then the mixture was kept at room temperature for 24 hrs.



In all experiments the initial amine was recovered as acetyl derivative to a higher or lesser degree depending on the reaction conditions. Excepted this, the single reaction product of the deamination reaction, starting either from **1**-NH_2 or from **2**-NH_2, was **2**-OAc. The two saturated amines **14** and **18**-NH_2 gave the acetate **18**-OAc.

Attempts to carry out the deamination reaction under conditions as similar as possible to those of the unbuffered solvolysis (in formic acid or in the presence of *p*-toluenesulfonic acid) led to polymeric material.

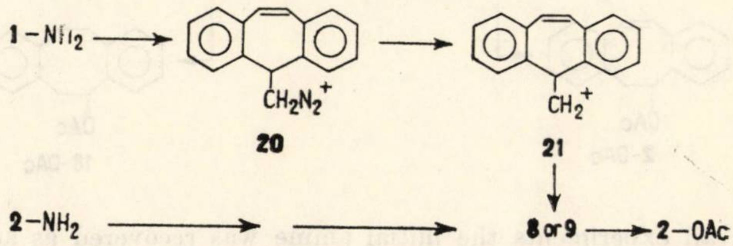
The deamination products of **1**-NH_2 and **2**-NH_2 exhibit some differences by respect to the solvolysis products of tosylate **1**-OTs (and **2**-OAc).

By deamination of both the seven-membered ring amine **1**-NH_2 and the eight-membered ring amine **2**-NH_2, only the ring-enlarged acetate (**2**-OAc), was obtained, identical to the kinetically controlled product of the solvolysis reactions. This compound results even in the presence of a mineral acid (procedure *c*). On the other hand, neither bridged products of type **4** and **5**, nor the olefins **3** and **6** (which constantly accompany the solvolysis product) were formed.

As well as the solvolysis, the deamination reactions are considered as processes occurring through carbonium ions as intermediates. Discrepancies concerning the stereochemistry and distribution of the reaction products between these two types of reaction have not yet found a satisfactory explanation.

It is generally agreed that the loss of nitrogen from the diazonium ion is a highly exothermic process [8,9] with activation energy much lower than that of the solvolysis of sulfonic esters. Therefore the neighbouring group assistance to ionization is of a much smaller importance than in the case of the corresponding solvolytic processes. Nevertheless this high-energy ("hot") carbocation formed by deamination can follow as a possible path the transformation to another classical or even a non-classical ion, if these ions are more stable.

In the case of amine **1**-NH_2 even by admitting that elimination of the nitrogen from the diazonium ion **20** may leave an open carbonium ion **21**, its rearrangement to a more stable intermediate, with the assistance of the aromatic rings, is quite plausible. The formation of **2**-OAc as a sole reaction product suggests that this intermediate is the benzylic ion **8** (or the dibenzohomotropylic ion **9**).



The fact that on deamination (as well as on solvolysis of esters **2**-OAc and **2**-OCHO at 25°) no seven-membered ring products are formed, shows that under these mild conditions the transformation **2** → **1** takes no place. This can be accounted for by the greater stability of the benzylic ion **8** as compared to the phenonium ion **7** (through which derivatives of the type **1** are formed) and is in favour of the intervention of an even more stable species, the dibenzohomotropylic cation (**9**); the appearance of this cation during the transformations of systems **1** and **2** is supported also by other observations. [2,3]

The absence of the bridged derivatives (**4** and **5**) among the deamination products (as well as their small proportion in the solvolysis reaction product) shows that the phenonium route is more favoured than the π-route. The absence of the π-route is to be expected in the case of such a good leaving group as the N_2 molecule; this makes unnecessary the double bond participation in the ionization step (unlike the solvolysis in which the leaving group is OTs).

Finally the absence of unsaturated hydrocarbons **3** and **6** which constantly accompany the solvolysis product strengthens the admitted

---

[8] R. HUISGEN and C. RUCHARDT, *Liebigs Ann. Chem.*, **601**, 1 (1956).

[9] a) A. STREITWIESER, JR., *J. Org. Chem.*, **22**, 861 (1957); b) V. PRELOG and J. G. TRAYNHAM, "Transannular Hydride Shifts", in P. DE MAYO, "Molecular Rearrangements", Interscience Publishers, New York, 1963, vol. I. pp. 593–616; c) H. ZOLLINGER, "Diazo and Azo Chemistry", Interscience Publishers, New York, 1961, pp. 93–101; 123–126; d) G. D. SARGENT, *Quart. Rev.*, **20**, 301 (1966).

hypothesis [1,2] that the elimination takes place from an ion-pair, the proton acceptor being TsO^-.

As regards the two amines **14** and **18**-NH_2, containing no double bond in the median ring, very probably their deamination occurs through a similar mechanism.

Aziridines as by-products in the preparation of amines **2**-NH_2 *and* **18**-NH_2

The $LiAlH_4$ reduction in ether of the oximes **15** and **16** yields besides the expected primary amines **2**-NH_2 and **18**-NH_2 two secondary amines **17** and **19** in greater amounts than the former ones (1 : 3).

The separation of the secondary amines from the reaction mixtures succeeds rather well owing to the solubility differences between the two types of compounds.

On the basis of their chemical behaviour and IR and NMR spectral analysis the two secondary amines **17** and **19** assigned an aziridine structure, containing an azacyclopropane ring condensed to the eight-membered median ring.

Recent papers [10] have drawn attention to the reduction of a series of ketoximes with $LiAlH_4$ in tetrahydrofuran affording the corresponding aziridines. Good results were obtained in the case of the oximes of benzylic ketones as well as of the cyclic ketones condensed to aromatic rings.

In the present case reduction of ketoximes **15** and **16** with $LiAlH_4$ was carried out in ether. Experiments in tetrahydrofuran gave quite similar results concerning both the yield and the ratio between primary and secondary amine.

The IR spectra show the characteristic bands of secondary amines (KBr) ; ν_{NH} 3220 cm^{-1} (**17**) and 3230 cm^{-1} (**19**) and of their hydrochlorides : $\nu_{NH_2^+}$ 2200–2900 cm^{-1} (max. 2700 cm^{-1}).

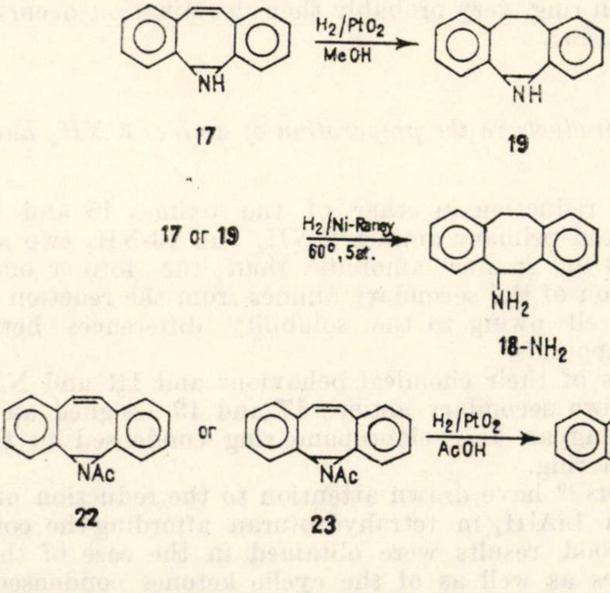
The NMR spectrum (CCl_4) of the acetyl derivative **23**, without double bond in the median ring, exhibits four signals : 6.8–7.3 δ (multiplet, 8 aromatic protons) ; 3.8 δ (singlet, CH–CH), 3.2 δ (symmetrical multiplet, CH_2-CH_2) and 2.3 δ (singlet, CH_3), the area ratios being 8 : 2 : 4 : 3. The signal at $\delta = 3.2$, a AA'BB' multiplet, shows the four protons as being nonequivalent which fact is confirmed by an examination of the Dreiding stereo models.

The acetyl derivative **22** of the unsaturated aziridine **17** shows no signal at $\delta = 3.2$. The signal positions $\sim$ 7, 3.7 and 2.3 δ and the area ratios 10 : 2 : 3 are in agreement with the proposed structure.

---

[10] K. Kitahonoki, K. Kotera, J. Matsukawa, S. Miyazoki, T. Okada, H. Takahashi and Y. Takano, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1059 ; K. Kitahonoki, Y. Takano and H. Takahashi, *Tetrahedron*, **24**, 4605, 6177 (1968) ; K. Kotera, T. Okada and S. Miyazoki, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 841 ; K. Kitahonoki, Y. Takano, J. Matsukawa and K. Kotera, *Tetrahedron*, **25**, 335 (1969).

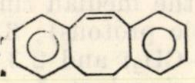
Further chemical verifications were provided by catalytic hydrogenation of the aziridines 17 and 19 and of their acetyl-derivatives :



The deamination reaction brings further evidence for the proposed structures 17 and 19. Aziridines deamination [11] occurs usually stereospecifically and leads to the corresponding olefins, through the intermediate of the N-nitrozoaziridine. As nitrosation agents the N-nitroso-3-carbazole, [11a] the nitrosyl chloride [11b,c] and the *n*-butyl nitrite[11d] were used.

On treatment of aziridines 17 and 19 with nitrosyl chloride at −70°, dibenzocycloöctatetraene (3) and dibenzocycloöctatriene (24) were obtained, respectively.

$$17 \xrightarrow[-70^\circ]{\text{NOCl}} 3\ ;\quad 19 \xrightarrow[-70^\circ]{\text{NOCl}}$$



24

The melting points of the two aziridines 17 (225°) and 19 (230°C) are very high as compared with known aziridines, e.g. diphenylaziridine (m. p. 82° [12]), but in the same order of magnitude with the melting point of the recently described [13] dibenzo [a, d]cycloheptadieneaziridine (186—187°).

---

[11] a) C. Bumgardner, K. S. McCallum and J. P. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4417 (1961) ; b) W. Rundell and E. Müller, *Chem. Ber.*, **96**, 2528 (1963) ; c) R. D. Clark and G. K. Helmkamp, *J. Org. Chem.*, **29**, 1316 (1964) ; d) R. M. Carlson and Sin Jen Lee, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 4001.

[12] M. J. Hatch and D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 38 (1953).

[13] J. Fouché, *Bull. Soc. chim. France*, **1970**, 1376.

The molecular weights*) correspond to those calculated from the formulae 17 (calcd. 219.1, found 220) and 19 (calcd. 221.1, found 222).

EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected. IR-spectra were recorded with a double-beam UR-20-Carl Zeiss Jena spectrophotometer. NMR-spectra were obtained on a Varian A-60A spectrometer using TMS as internal standard. Elementary analyses were performed by Miss E. Sliam and Mrs V. Daniel.

7-Aminomethyl-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,3,5-triene (1-*NH_2*). A solution of 7-cyanodibenzocycloheptatriene (13) (6.5 g; 30 mmoles) in 200 ml anhydrous ether was added dropwise with stirring, under an inert atmosphere, to a suspension of $LiAlH_4$ (1.3 g; 35 mmoles) in anhydrous ether (130 ml) over a 3 hrs period. The reaction mixture was gently refluxed for 1 hr on a steam bath, then decomposed by adding 150 ml cold water. The organic layer was separated and the aqueous one extracted 3–4 times with ether. The combined extracts were dried on anhydrous K_2CO_3, the ether removed under reduced pressure, affording 5.5 g (83%) *7-aminomethyldibenzocycloheptatriene*, m.p. 90–92°; recristallization from ligroine (b. p. 95°) yielded pure amine m. p. 96–97°. (Found: C, 86.76; H, 6.47; N, 6.03. $C_{16}H_{15}N$ requires C, 86.83; H, 6.84; N, 6.33%). *IR-Spectrum* (KBr; cm^{-1}): 764 vs, 808 vs, 3370 m.

1-*NH_2-Hydrochloride* (obtained with dry HCl in ether) m. p. 265–270° (water). (Found: C, 74.72; H, 6.50; N, 5.63; Cl, 13.99. $C_{16}H_{16}NCl$ requires C, 74.53; H, 6.26; N, 5.43; Cl, 13.76%). *IR-Spectrum* (KBr, cm^{-1}): 767 vs, 810 vs, 1510 vs, 2900 (large) vs.

1-*NH_2-Acetate* was at first prepared according to the method of Fritz and Schenk[14] by treating the amine with a solution of acetic anhydride and perchloric acid in ethyl acetate. It could be directly obtained from **1**-NH_2 with acetic acid (48 hrs room temp.) m. p. 124–125° (ether). (Found: C, 81.97; H, 6.61; N, 5.48. $C_{18}H_{17}NO$ requires C, 82.08; H, 6.51; N, 5.31%). *IR Spectrum* (CS_2, CCl_4; cm^{-1}): 760 s, 796 s, 1256 m, 1515 s, 1688 vs, 3463 m.

7-Aminomethyl-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,5-diene (14) was prepared in a similar manner from 7-cyanodibenzocycloheptadiene[6]. It was obtained as a pale-yellow oil, which kept in atmosphere darkens and decomposes.

14-*Hydrochloride* m. p. 241–243°. (Found: C, 73.84; H, 7.22; N, 5.57; Cl, 13.14. $C_{16}H_{18}NCl$ requires C, 73.96; H, 6.99; N, 5.39; Cl, 13.65%). *IR-Spectrum* (KBr: cm^{-1}): 760 vs, 1495 s, 2900 (large) vs.

14-*Acetate* was obtained by heating the amine with acetic anhydride (2 hrs) or from the amine with acetic acid (40 hrs, room temp.) m. p. 136–138° (ether). (Found: C, 81.32; H, 7.49; N, 5.48. $C_{18}H_{19}NO$ requires C, 81.46; H, 7.22; N, 5.28%). *IR Spectrum* (CS_2; CCl_4; cm^{-1}): 758 vs, 1257 s, 1685 vs, 3450 m.

7-Amino-1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene (2-*NH_2*) and *2:3,6:7-dibenzo-9-aza-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene* (17). The starting material, ketoxime 15 (from the corresponding ketone and $H_2NOH.HCl$ in dry pyridine) has m.p. 191–193° (ethanol). (Found C, 81.57; H, 5.77; N, 6.01. $C_{16}H_{13}ON$ requires: C, 81.70; H, 5.52; N, 5.95%).

---

*) Measurements were performed by Mrs. Gisela Hafner, from Inst. f. Organ. Chemie d. TH, Darmstadt, to whom our thanks are due.

[14] J. S. Fritz and G. H. Schenk, *Analyt. Chem.*, **31**, 1808 (1959).

A solution of 1:2,5:6-dibenzocycloöcta-1,3,5-triene-7-one oxime **15** (4.7 g; 20 mmoles) in anhydrous ether (470 ml) was added with stirring under an inert atmosphere to a suspension of $LiAlH_4$ (3.8 g; 100 mmoles) in ether (200 ml) in about 2 hrs. The mixture was then refluxed 7–8 hrs and with external cooling decomposed with ice-water (200 ml). After the separation of the ether, the remained slurry was 3–4 times ether extracted. The combined ethereal solutions were dried on anhydrous K_2CO_3 and the ether removed under reduced pressure and inert atmosphere. The yellow-red residue, a mixture of crystals and oil (3.5–4.0 g; 80–90%) was treated with anhydrous ether and the crystals filtered off; m. p. 215–222°. From the oily residue, after another similar treatment, a new crop of impure crystals was gained, m. p. 210–215°.

Aziridine **17**, obtained as described, was recristallized from ethanol, 1.9 g (43%), m. p. 224–226°. It contains small amounts of saturated aziridine **19** resulted perhaps through $LiAlH_4$-reduction of double bond from the eight membered ring. (Found : C, 87.84 ; H, 6.20 ; N, 6.35.$C_{16}H_{13}N$ requires C, 87.63 ; H, 5.98 ; N, 6.39%). *IR Spectrum* (KBr ; cm^{-1}) : 740 s, 766 vs, 3220 (broad) s.

17-*Hydrochloride* m. p. 208–210° (water). (Found : C, 74.73 ; H, 5.95 ; N, 5.69 ; Cl, 14.04.$C_{16}H_{14}NCl$ requires C, 75.13 ; H, 5.52 ; N, 5.48 ; Cl, 13.87%). *IR Spectrum* (KBr ; cm^{-1}) : 738 vs, 770 vs, 2227 m, 2268 m, 2320 m, 2450 m, 2520 s, 2620 s, 2715 vs, 2785 s.

Aziridine acetate **22**, was obtained from **17** with acetic anhydride (reflux, 1/2 hr) ; m. p. 148–150° (ethanol). (Found : C, 82.79 ; H, 6.26 ; N, 5.58.$C_{18}H_{15}NO$ requires C, 82.72 ; H, 5.79 ; N, 5.36%). *IR Spectrum* (CS_2 ; CCl_4 ; cm^{-1}) : 745 vs, 770 s, 1240 s, 1275 s, 1705 vs.

Amine **2**-*NH_2*. The oily residue from the separation of the aziridine **17**, was dissolved in ether and treated with a saturated solution of HCl in anhydrous ether. On cooling with ice, a crystalline product separates which was filtered and washed with anhydrous ether. The product was dissolved in ethanol, treated with charcoal, filtered and the hydrochloride of the amine **2**-NH_2 was precipitated with anhydrous ether (0.7 g; 14%).

2-*NH_2-Hydrochloride* m. p. 255–257° (Found : C, 74.40 ; H, 6.51 ; N, 5.69 ; Cl, 14.00. $C_{16}H_{16}NCl$ requires C, 74.53 ; H, 6.26 ; N, 5.43 ; Cl, 13.76%). *IR Spectrum* (KBr ; cm^{-1}) : 743 s, 755 s, 775 s, 1514 s, 2900 (large) vs.

The amine **2**-NH_2, obtained from its hydrochloride is a viscous oil. Being unstable in air, it could not be analysed.

2-*NH_2-Acetate* was obtained from the oily amine with acetic anhydride ; m.p. 185 – 186° (ethanol). (Found : C, 82.35 ; H, 6.76 ; N, 5.49. $C_{18}H_{17}NO$ requires C, 82.08 ; H, 6.51 ; N, 5.31%). *IR Spectrum* (KBr ; cm^{-1}): 766 vs, 779 vs, 1210 s, 1570 vs, 1650 vs, 3269 vs.

*7-Amino-*1:2,5:6-*dibenzocycloöcta-1,5-diene* (**18**-*NH_2*) *and* 2 :*3,6* :*7-dibenzo-9-azabicyclo* [*6.1.0*]-*nona-2,6-diene* (**19**). The ketoxime **16** was prepared from the corresponding ketone by treatment with hydroxylamine hydrochloride ; m.p. 160 – 162° (ethanol.) (Found : C, 81.16 ; H, 6.40 ; N, 5.86. $C_{16}H_{15}NO$ requires C, 81.16 ; H, 6.39 ; N, 5.91%).

The ketoxime was reduced with $LiAlH_4$ as mentioned above for the oxime **15** ; from 3.5 g (15 mmoles) ketoxime **16** results a mixture of the saturated aziridine **19** (1.5 g ; 45%) and the hydrochloride **18**-NH_2.HCl of the primary amine (0.5 g; 14%).

Aziridine **19**, m.p. 230 – 232° (ethanol). (Found : C, 86.73 ; H, 7.17 ; N, 6.06. $C_{16}H_{15}N$ requires C, 86.83 ; H, 6.84 ; N, 6.33%). *IR-Spectrum* (KBr ; cm^{-1}) : 741 m, 760 s, 768 vs, 3230 s.

19-*Hydrochloride*, m.p. 215–218° (water). (Found : C, 74.18 ; H, 6.49 ; N, 5.63 ; Cl, 14.11. $C_{16}H_{16}NCl$ requires C, 74.53 ; H, 6.26 ; N. 5.43 ; Cl, 13.76%). *IR Spectrum* (KBr ; cm^{-1}) : 737 s, 767 vs, 2235 m, 2520 s, 2615 s, 2710 vs, 2780 s.

Aziridine-acetate **23**, m.p. 140 – 142° (ethanol). (Found : C, 82.22 ; H, 6.66 ; N, 5.33. $C_{18}H_{17}NO$ requires C, 82.08 ; H, 6.51 ; N, 5.31%). *IR Spectrum* (CS_2 ; CCl_4 ; cm^{-1}) : 745 s, 755 m, 1274 m, 1415 s, 1705 vs.

18-*NH_2-Hydrochloride*, m. p. 265 — 270°. (Found : C, 73.99 ; H, 7.27 ; N, 5.61 ; Cl, 13.26. $C_{16}H_{18}NCl$ requires C, 73.96 ; H, 6.99 ; N, 5.39 ; Cl, 13.66 %). *IR Spectrum* (KBr ; cm^{-1}) : 736 s, 758 vs, 1502 s, 1520 s, 2900 (large) vs.

18-*NH_2-Acetate*, m.p. 194 — 195° (ethanol). (Found : C, 81.43 ; H, 7.48 ; N, 5.43. $C_{18}H_{19}NO$ requires C, 81.46 ; H, 7.22 ; N, 5.28 %). *IR-Spectrum* (KBr ; cm^{-1}) : 760 vs, 1494 s, 1554 s, 1640 vs, 3306 vs.

Deamination reactions of amines **1**-NH_2, **2**-NH_2, **14** *and* **18**-NH_2

The deamination reactions were performed as described below by three different procedures (*a*, *b* and *c*) and one found that in all cases the initial amine was partially acetylated, the proportions of resulted acetylamine from the performed experiments varying in a quite appreciable range from about 10 to 50 %. So the resulted product being a mixture of acetylated amine and acetoxyderivative, for the v.p.c. should have been saponified. The basic hydrolysis (10 %-ethanolic KOH) affords a mixture of the secondary alcohol (**2**-OH or **18**-OH respectively) and the corresponding unaltered acetylamine. In more drastic conditions (40 %-ethanolic KOH and long reflux) beside the free amine secondary reaction products are also formed. The acid hydrolysis is not indicated due to possible ring contraction. The reduction of the reaction mixture with $LiAlH_4$ could not be performed because of the slight solubility of the acetylated amine in ether or tetrahydrofurane. For these reasons the composition of the reaction product could be determined only by NMR measurements, taking advantage of the areas corresponding to the $OCOCH_3$ and $NHCOCH_3$ groups. The results were checked on synthetic mixtures.

The procedures described below for amine **14** were applied in all other cases.

Deamination of 7-aminomethyl-1:2,5:6-dibenzocyclohepta-1,5-diene (**14**). *a. In glacial acetic acid.* To a chilled a solution (ice-water) of amine **14** (0,86 g ; 3.85 mmoles) (obtained from the corresponding hydrochloride) in glacial acetic acid (20 ml) sodium nitrite (0.8 g ; 11.55 mmoles) was added in portions with occasional stirring. The reaction mixture was maintained in the ice-bath for 2 hrs and then allowed to stand at room temp. for 18—20 hrs. After this period it was neutralized with Na_2CO_3 and extracted with ether. The ethereal solution was dried over $MgSO_4$, treated with charcoal and the solvent removed under reduced pressure. By NMR-spectrum performed at this point of the experiment was established the proportion between acetylated amine and acetoxyderivative in the reaction product. The residue (0.88 g ; 86 % calculated as acetoxyderivative) was hydrolyzed by refluxing for 1.5 hrs with 30 ml 10 % ethanolic-KOH and after working-up, yielded an oily mixture of alcohol **18**-OH and amine-acetate **14**-Ac (0.69 g ; 80 %). Trituration with ether and suction afforded a white solid whose m.p. (136 — 138°) and *IR-Spectrum* are identical with those of an authentic sample of **14**-Ac. Removal of the solvent from the filtrate left the alcohol **18**-OH impurified by small amounts of acetylated amine (IR spectrum).

b. In aqueous acetic acid. To an ice-chilled solution of hydrochloride of the amine **14** (0.52 g ; 2 mmoles) in aqueous acetic acid (30 ml, 50 %) a solution of sodium nitrite (0.4 g ; 6 mmoles) in 2 ml water was added. After 20 hrs at room temperature and working-up as above a mixture (0.4g ; 81 %) of free alcohol **18**-OH, its acetate **18**-OAc and **14**-Ac was obtained (IR spectrum).

c. In acetic acid with amyl nitrite. A solution of the *p*-toluene sulfonate of the amine **14** (m.p. 217 — 220° ; 0.4 g ; 1 mmole) in glacial acetic acid (20 ml) was treated with amyl nitrite (0.17 g ; 1.4 mmole) at 0°. The reaction mixture was allowed to stand for 20 hrs at room temp. and then worked up as above. Hydrolysis with 10 % ethanolic KOH afforded a mixture of the same composition as in the preceding procedures.

Deamination of aziridines **17** *and* **19**. Nitrosyl chloride (0.065 g; 1 mmole) dissolved in 3 ml anhydrous ether was added to a solution of aziridine (0.22 g; cca 1 mmole) and triethylamine (0.1 g; 1 mmole) in methylene chloride (20 ml) chilled to —70°. The yellow reaction mixture was further kept at —70° for 1/2 hr. and then allowed to stand for 24 hrs in a refrigerator. The precipitated triethylamine hydrochloride was filtered, the filtrate washed with dil. HCl, water, then dried on $MgSO_4$. Removal of the solvent under reduced pressure gave a crystallized residue (90%) which subsequently was IR-analyzed.

From the saturated aziridine **19**, dibenzocycloöctatriene (**24**) was obtained (m.p. and IR spectrum identical with those of an authentic sample) whereas from the unsaturated aziridine **17** results a mixture of dibenzocycloöctatetraene and dibenzocycloöctatriene, the latter arising from the saturated aziridine **19** which impurified the starting material.

Catalytical reduction of aziridines. Unsaturated aziridine **17** (0.3 g; 1.36 mmoles) was dissolved in methanol (150 ml), PtO_2 was added and the hydrogenation was carried out at normal pressure (0.5 hr). After removal of the catalyst and solvent the saturated aziridine (**19**) was obtained (m.p., IR and NMR spectra identical with those of an authentic sample).

Saturated aziridine **19** (0.2 g; 0.9 mmoles) or the corresponding unsaturated one (**17**) dissolved in 10 ml dioxane was hydrogenated in the presence of Ni-Raney at 5 at. and 60° (2.5 hr). After filtration and evaporation the residue was identical with amine **18**-NH_2.

Saturated or unsaturated acetylaziridine (**22** or **23**) (0.5 g; 1.8 mmoles) dissolved in acetic acid (50 ml) was hydrogenated at normal pressure and temp. in the presence of PtO_2. In both cases the working-up afforded acetylamine **18**-NHAc, m.p. 194 — 195° (also identified by its IR spectrum).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1567–1577 (1971)

CONDENSATIONS D'ACIDES INSATURÉS SUR LE BENZÈNE, CATALYSÉES PAR LE CHLORURE D'ALUMINIUM. III [1]

CONDENSATION DE L'ACIDE CYCLOPENTYLIDÈNE-ACÉTIQUE

ALICE MARIE GLATZ, ALEXANDRU C. RĂZUŞ, FLORIN BADEA et
COSTIN D. NENITZESCU *

Centre de Chimie Organique, Bucarest, 202 B, Spl. Independenţei

Reçu le 11 juin 1971

La condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium mène à des mélanges de différentes compositions selon la température à laquelle on effectue la réaction. À 40 — 45° on obtient un mélange d'acides *trans*-phényl-2 et *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétiques dans des proportions presque égales, auprès de faibles quantités d'acide *cis*-phényl-2 cyclopentyl-acétique. À 80° on obtient seulement des cétones notamment la *trans*-benzo-2,3 bicyclo[4.3.0]nonène-2 one-4 et la *cis*-benzo-2,3 bicyclo[4.2.1] nonène-2 one-4.

La condensation des acides α,β-insaturés sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium est une réaction connue et étudiée depuis longtemps [2] mais qui n'a pas été complètement élucidée jusqu'à présent.

On a montré dans des mémoires antérieurs [3,4], qu'à l'occasion de la condensation d'acides alcanoïques α,β-insaturés sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, à une température modérée (40—45°), on obtient des acides phényl-alcanoïques dont le groupement phényle occupe la position la plus éloignée du groupement carboxyle, à l'exception du groupement méthyle marginal. Plus tard [1], à l'aide de l'analyse chromatographique en phase vapeur, on a établi qu'en réalité il se forme un mélange d'acides phényl-alcanoïques isomères, dont le groupement phényle occupe toutes les positions possibles entre les atomes de carbone de la position 3 (par rapport au groupement carboxyle) et celui du groupement méthyle terminal (exceptant ces deux positions). Toutefois, on a signalé qu'en opérant à une température plus élevée (80°) on obtient, auprès d'acides phényl-alcanoïques, des cétones bicycliques. Four et Lefort[5] d'une part et Ansell et Whitfield[6] d'autre part, arrivent ultérieurement à des résultats concordants aux nôtres.

---

* Décédé le 28 juillet 1970.

[1] II : A. M. Glatz, A. C. Răzuş et C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 555 (1966).

[2] A. Thomas, «Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry», Reinhold Publ., New York, 1941, p. 468.

[3] C. D. Nenitzescu, I. Gavăt et D. Cocora, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **73**, 233 (1940).

[4] C. D. Nenitzescu et A. M. Glatz, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 218.

Des réactions similaires, accompagnées de transpositions, ont été observées aussi dans la série des acides alicycliques insaturés. À l'occasion de la condensation sur le benzène des acides cyclohexényl-1 carboxylique et cyclopentényl-1 carboxylique,[7] ainsi que des acides cyclohexylidène-acétique et cyclohexylidène-acrylique[8] en présence de chlorure d'aluminium, on a identifié dans les produits de condensation les acides ayant le groupement phényle fixé sur l'atome de carbone de la position la plus éloignée du groupement carboxyle.

Buu Hoï et Cagniant[9] ont condensé l'ester de l'acide cyclopentényl-2 acétique sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium et ont obtenu un acide (F = 67°), considéré par ces auteurs comme l'acide phényl-2 cyclopentyl-acétique. Or, conformément aux observations de Nenitzescu et ses collab.[7,8], dans ce genre de condensations le groupement phényle devrait occuper dans le cycle, la position 3 (par rapport à la position du reste acétique). En reprenant la réaction de Buu Hoï et Cagniant, dans une série de mémoires Mousseron, Winternitz et Rouzier[10-12] ont montré que le produit obtenu par ces auteurs est en réalité un mélange d'acides *cis*- et *trans*-phényl-3 cyclopentyl-acétiques, accompagnés d'une faible quantité d'isomère ayant le groupement phényle fixé sur le carbone de la position 2 du cycle.

Ces résultats ainsi que ceux que nous avons obtenus dans la série des acides aliphatiques α,β-insaturés[1] nous ont déterminé à étudier cette réaction de condensation aussi dans la série des acides alicycliques α, β-insaturés.

Dans le présent mémoire, nous rapportons les résultats obtenus au cours de l'étude de la condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique **1** sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium à différentes températures.

Condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique (1) sur le benzène à 40—45° ; formation d'acides

La condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique (**1**) sur le benzène, à 40—45°, en présence de chlorure d'aluminium, donne, avec un rendement global de 75% (après distillation) un mélange d'acides, ayant la formule $C_{13}H_{16}O_2$.

Théoriquement, cinq acides phényl-cyclopentyl-acétiques peuvent résulter de cette réaction : phényl-1 cyclopentyl-acétique (**2**), *cis*-phényl-2 cyclopentyl-acétique (**3**), *trans*-phényl-2 cyclopentyl-acétique (**4**), *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétique (**5**) et *trans*-phényl-3 cyclopentyl-acétique (**6**) :

---

[5] P. Four et D. Lefort, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 6143.

[6] M. F. Ansell et G. F. Whitfield, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3075.

[7] C. D. Nenitzescu et I. Gavăt, *Liebigs Ann. Chem.*, **519**, 260 (1935).

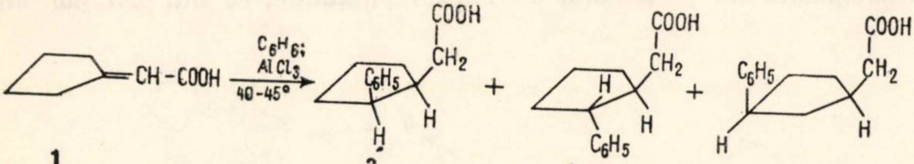
[8] C. D. Nenitzescu et I. Gavăt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **70**, 1883 (1937).

[9] N. P. Buu Hoï et P. Cagniant, *Compt. rend.*, **220**, 744 (1946).

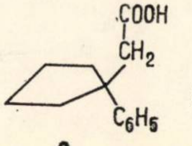
[10] M. Mousseron, F. Winternitz et G. Rouzier, *Compt. rend.*, **235**, 660 (1952).

[11] M. Mousseron, F. Winternitz et G. Rouzier, *Bull. Soc. chim. France*, **1953**, 190.

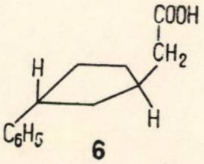
[12] M. Mousseron, F. Winternitz et G. Rouzier, *Bull. Soc. chim. France*, **1954**, 316.



1 **3** **4** **5**



2 ;



6

Le produit de la réaction contient seulement trois acides : 47% *trans*-phényl-2 cyclopentyl-acétique (**4**), 3% *cis*-phényl-2 cyclopentyl-acétique (**3**) et 50% *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétique (**5**). Ceux-ci ont été identifiés par chromatographie en phase vapeur effectuée sur les esters métyliques, comparés à des échantillons préparés par d'autres voies et aussi par leur isolation du mélange réactionnel.

L'acide *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétique (**5**) a été isolé en partant du produit de la réaction, sous forme cristalline, F = 72°. Cet acide a été identifié par comparaison avec un échantillon, préparé selon Mousseron, Winternitz et Rouzier, [10] (F mixte sans dépression et spectres RMN des esters méthyliques respectifs superposables).

À partir de l'huile résultée après la séparation de l'acide **5**, par estérification au diazométhane et séparation par chromatographie en phase liquide, on a obtenu l'ester méthylique de l'acide *trans*-phényl-2 cyclopentyl-acétique (**4**) qui a été identique à un échantillon préparé selon Buchta et Ziener[13] (pureté 94,5% pour l'acide **4**, le reste de 5,5% étant l'ester de l'acide **3**).

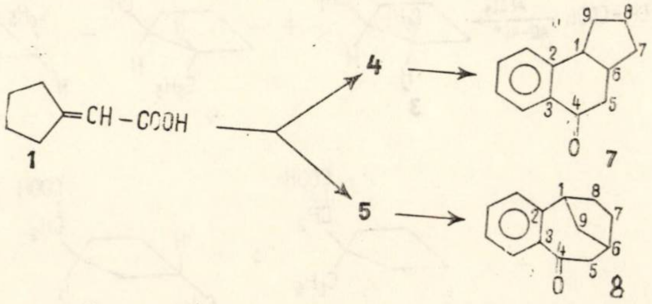
L'acide *cis*-phényl-2 cyclopentyl-acétique (**3**) a été identifié par analyse chromatographique en phase vapeur, en comparant le temps de rétention de l'ester méthylique à celui d'un échantillon préparé selon Mousseron, Winternitz et Rouzier. [10]

Condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique sur le benzène à 80° ; formation de cétones tricycliques

En effectuant cette réaction à 80°, on a obtenu un mélange de cétones $C_{13}H_{14}O$, avec un rendement global de 91,0%. L'analyse chromatographique en phase vapeur indique la présence de deux cétones **7** et **8** (dans les proportions de 54,0 %, et de 46,0 % respectivement,) qui ont été isolées et identifiées. Les deux cétones donnent, par oxydation au permanganate de potassium, de l'acide phtalique, ce qui indique une

---

[13] F. Buchta et K. Ziener, *Liebigs Ann. Chem.*, **601**, 163 (1959).



structure benzénique *ortho*-disubstitutée, confirmée aussi par les spectres IR (bande intense à 760 cm^{-1}).

La cétone **7**, F = 90°, a été séparée par filtration du mélange de réaction, en proportion de 94,0 %. Elle est identique à la *trans*-benzo-2,3 bicyclo[4.3.0] nonène-2 one-4 et a été comparée à un échantillon synthétisé par la cyclisation du chlorure de l'acide **4** (préparé selon Mousseron, Winternitz et Rouzier[10]) dont les points de fusion, spectres IR et RMN ont été identiques, leur point de fusion mixte n'a pas donné de dépression.

La cétone **8** séparée par chromatographie en phase liquide (alumine) est la *cis*-benzo-2,3 bicyclo[4.2.1] nonène-2 one-4 et a été comparée à un échantillon obtenu par la cyclisation du chlorure de l'acide *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétique **5**.

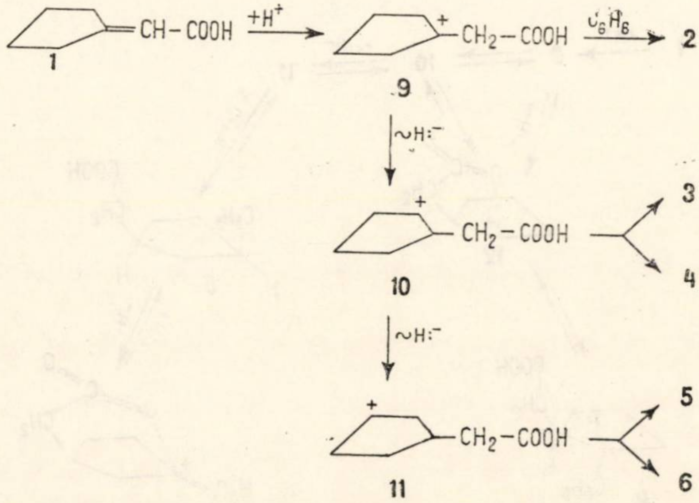
La formation des acides isomères phényl-cyclopentyl-acétiques, lors de la condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique sur le benzène, devrait découler selon le schéma général admis pour ce type de réactions [1] : addition d'un proton à la double liaison de l'acide **1** et migration d'ions hydrure, formation des carbocations **9**, **10** et **11**, condensation sur le phényle avec formation des cinq acides phényl-cyclopentyl-acétiques (**2**, **3**, **4**, **5**, **6**).

Bien que ce schéma soit en accord avec la nature des produits obtenus, il n'est pas apte d'expliquer ni le rapport des quantités d'acides phényl-cyclopentyl-acétiques **3**, **4** et **5** obtenues, ni l'absence, dans les produits de la réaction, des acides **2** et **6**.

La formation préférentielle des acides *trans*-phényl-cyclo-pentyl-acétique (**4**) et *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétique (**5**) suggère une marche stéréospécifique de la réaction impliquant aussi l'intervention d'autres espèces ioniques en dehors des carbocations **9**, **10** et **11**. La formation d'un ion phénonium, [14] ou mieux d'un ion de type lactoïde **12**, plus stable que l'ion tertiaire **9** (espèce ionique qu'on a récemment proposée, [5] comme intermédiaire possible dans les réactions d'arylation des acides insaturés indique la marche de la réaction. L'alkylation du benzène avec des γ-lactones, en présence de chlorure d'aluminium est signalée comme une réaction stéréospécifique [15] ce qui explique, dans ce cas, la formation prépondérante de l'acide **4** au dépens de l'acide **3**. Le schéma de la page suivante est capable de rendre une image complète sur la formation de tous les produits de réaction, ainsi que sur l'absence des acides **2** et **6**.

---

[14] G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5259 (1967) ; **91**, 1450 (1969).



Donc, en premier lieu, il y a formation des carbocations **9**, **10** et **11**, ensuite ceux-ci donnent naissance soit à des produits, soit à des intermédiaires qui, par une série de transpositions, mènent à des produits.

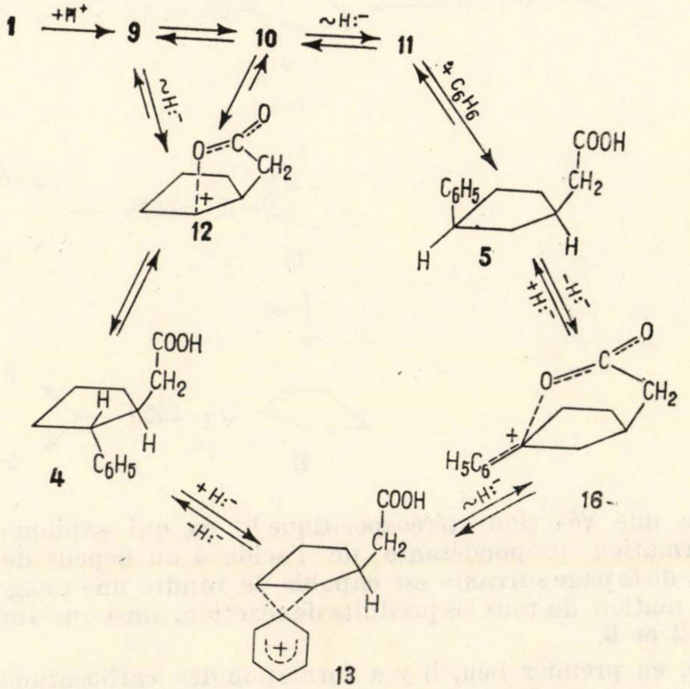
La formation de ces ions intermédiaires découle par des réactions d'extraction d'ion hydrure ou par transfert intermoléculaire d'ion hydrure, dans le cas où celles-ci ne sont pas empêchées par la présence de groupements volumineux voisins (comme, par exemple le reste d'acide acétique). En tenant compte de la géométrie de l'état de transition dans les réactions de transfert d'ion hydrure [16] cette supposition est plausible. Les réactions d'extraction d'ion hydrure sont favorisées par la présence en α ou en β d'un groupement phényle. Dans le premier cas, l'extraction d'ion hydrure est favorisée par la formation d'un ion benzylique, stabilisé par conjugaison. Dans le deuxième cas, l'extraction d'ion hydrure est favorisée par l'assistance anchimérique du phényle de la position β avec formation d'un ion phénonium.

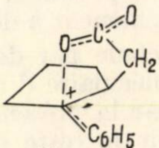
---

[15] J. I. Brauman et A. J. Pandell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5421 (1967).

[16] F. Hawthorne et E. S. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4296 (1958).

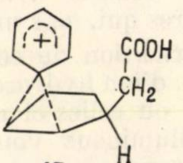
Conformément au schéma proposé ci-dessus, le carbocation tertiaire **9**, résulté par la protonation de l'acide **1**, donne par migration d'ion hydrure et participation du carboxyle un intermédiaire cyclique plus stable, l'ion lactoïde **12**. Celui-ci peut provenir aussi du carbocation **10**, résulté par migration d'ion hydrure.





14

;



15

L'attaque nucléophile de la molécule benzénique sur l'ion **12** donne l'acide *trans*-phényl-2 cyclopentyl-acétique (**4**). Du carbocation **10**, par condensation sur le benzène, il résulte l'acide *cis*-phényl-2 cyclopentyl-acétique (**3**) dont la formation est défavorisée stériquement, ce qui explique la faible quantité d'acide **3** obtenue.

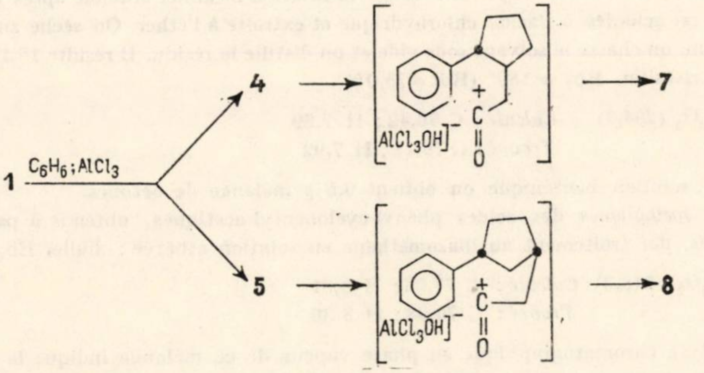
L'acide **3** pourrait aussi provenir d'un ion benzylique **14** (résulté par extraction d'un ion hydrure de l'acide **4**) ; toutefois, ce mode de formation de l'acide **3** est infirmé expérimentalement (voir plus loin).

À partir de l'acide **4**, par extraction d'ion hydrure, il résulte l'ion phénonium **13**, qui par migration d'ion hydrure se transforme dans l'ion benzylique **16**. Celui-ci, par une attaque *trans* en position 3 (favorable) peut générer l'acide *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétique (**5**).

L'ion phénonium **13** pourrait générer aussi l'acide *trans*-phényl-3 cyclopentyl-acétique (**6**), mais ceci impliquerait une attaque *cis* en position 2 qui est défavorable. D'ailleurs la formation de l'acide **6** est en même temps défavorisée par la faible stabilité des dérivés de cyclopentane-1,3 disubstitués.[17]

La marche de cette réaction, indiquée sur le schéma proposé ci-dessus, est confirmée aussi par voie expérimentale. En mettant un mélange d'acides **3**, **4** et **5** dont la teneur en isomères est respectivement 3,8%, 54,4% et 39,7%, en solution benzénique, en présence de chlorure d'aluminium à 40–45° on a retrouvé au bout de 72 heures un mélange contenant les acides **3**, **4** et **5** dans les proportions suivantes: 3,8%, 40,7% et 50,7%. L'acide *cis*-phényl-cyclopentyl-acétique (3), ne s'isomérise pas dans ces conditions; il résulte (voir sur le schéma) directement du carbocation **10**. L'augmentation de la teneur en acide **5** au dépens de l'acide **4** indique l'isomère **5** comme le plus stable du point de vue thermodynamique, sa formation étant possible directement du carbocation **11** ainsi que, par une suite de transpositions, à partir de l'acide **4**.

La formation des cétones tricycliques a lieu à 80°, conformément au schéma ci-dessous, par un mécanisme semblable à celui décrit autre part.[1]



La *cis*-benzo-2,3 bicyclo[4.3.0]nonène-2 one-4 résultée par la cyclisation de l'acide *cis*-phényl-2 cyclopentyl-acétique **3** n'a pas pu être décélée (dans les conditions de l'analyse chromatographique en phase vapeur), vu sa faible teneur dans le mélange, et un temps de rétention identique à celui de la cétone **7**.

---

[17] S. F. Nirch et R. A. Dean, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2477; R. C. Cookson, J. Andel, S. A. Knight et B. R. D. Whiear, *Tetrahedron*, **19**, 1955 (1963); E. Eliel, «Stereochemistry of Carbon Compounds», McGraw-Hill Comp., New York, 1962, p. 249; D. Vareck, C. Ouannes et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 1662.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les analyses élémentaires ont été effectuées par Mmes E. Sliam et V. Daniel; les spectres infrarouges ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre UR20 Carl Zeiss-Jéna. Les spectres RMN ont été effectués par F. Chiraleu en solution de CCl_4 à l'aide d'un appareil Varian A-60 A, en utilisant TMS comme standard interne.

Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été effectuées par Mlle D. Georgescu sur un appareil Willy Guide; pour les esters on a utilisé une colonne 25% apiezon L sur cellite, 2m × 2mm, gaz porteur : hydrogène ; $t = 200°$; débit 120 cm^3/mn. Pour les cétones on a utilisé une colonne 25% apiezon L sur sterchamol; 1m × 6mm ; $t = 190°$; débit d'hydrogène 120 cm^3/mn.

Condensation d'acide cyclopentylidène-acétique (1) *sur le benzène à 40—45°* ; (acides 3, 4, 5).

À une suspension de 21 g (0,15 mole) de chlorure d'aluminium sublimé, dans 90 cm^3 (1 mole) de benzène anhydre, on ajoute, goutte à goutte, sous agitation, 12,6 g (0,1 mole) d'acide cyclopentylidène-acétique (1) préparé selon E. Rohmann [18] par condensation de cyclopentanone sur acide cyanacétique et saponification du nitrile insaturé selon Harding et Haworth [19] dissous dans 90 cm^3 (1 mole de benzène. On chauffe, sous agitation, pendant 4 heures à 40 — 45°. On décompose par eau et glace. On sépare la couche benzénique. Cette couche est extraite par une solution de KOH à 10%. La solution alcaline, obtenue après la séparation du benzène, est acidulée à l'acide chlorhydrique et extraite à l'éther. On sèche sur du sulfate de magnésium, on chasse le solvant sous vide et on distille le résidu. Il résulte 15,1 g d'huile et de produit cristallin, $Eb_2 = 189°$ (Rdt=75,0%).

$C_{13}H_{16}O_2$ (204,3) *Calculé* : C 76,42 ; H 7,89
Trouvé : C 76,11 ; H 7,92

De la solution benzénique on obtient 0,5 g mélange de cétones.

Esters méthyliques des acides phényl-cyclopentyl-acétiques, obtenus à partir du mélange d'acides, par traitement au diazométhane en solution éthérée : huile, $Eb_1 = 155°$.

$C_{14}H_{18}O_2$ (218,3) *Calculé* : C 77,05 ; H 8,31
Trouvé : C 76,98 ; H 8,36

L'analyse chromatographique en phase vapeur de ce mélange indique la présence de trois esters méthyliques (ordre de leur sortie de la colonne) : de l'acide *trans*-phényl-2 cyclopentyl-acétique 47%, de l'acide *cis*-phényl-2cyclopentyl-acétique 3% et de l'acide *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétique 50%.

Séparation des acides phényl-cyclopentyl-acétiques a. *Acide* **cis**-*phényl-3 cyclopentyl-acétique* **5**. Pour séparer l'acide **5** on a laissé cristalliser 4,7 g de mélange d'acides pendant deux jours, après quoi, on a filtré. On a obtenu 1,95 g d'acide *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétique **5** : F: 72° recristallisé dans alcool/eau (litt. (10) : F: 70°), F_{mixte} avec un échantillon, sans dépression ; Rdt = 89% de la quantité totale d'acide **5** contenue dans le mélange (déterminée par chromatographie en phase vapeur du mélange d'esters méthyliques).

---

[18] E. Rohmann, Bv. amer. 2.520.015 ; *Chem. Abstr.* **45**, 64th (1951).

[19] D. Harding et R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.*, **97**, 493 (1910).

$C_{13}H_{16}O_2$ (204,3) *Calculé* : C 76,42 ; H 7,89
Trouvé : C 76,54 ; H 7,97

L'ester méthylique de l'acide **5** a été préparé selon la méthode habituelle avec du diazométhane, huile, $Eb_1 = 155°$. L'analyse chromatographique en phase vapeur indique un seul pic.

$C_{14}H_{18}O_2$ (218,3) *Calculé* : C 77,05 ; H 8,31
Trouvé : C 77,04 ; H 8,46

Spectre de RMN : les protons aromatiques donnent un signal intense à $\delta = 7{,}13$ ppm, les trois protons du groupement méthyle donnent un signal à $\delta = 3{,}56$ ppm, les autres protons de la molécule donnent un signal complexe compris entre $\delta = 1-3{,}3$ ppm où l'on peut remarquer un signal plus intense, correspondant, probablement, aux deux protons du groupement CH_2 exocyclique et un multiplet à $\delta = 3{,}0$ ppm, dû, probablement, au proton de la position α par rapport au noyau aromatique. Ce spectre est superposable à celui de l'échantillon. L'échantillon a été préparé selon Mousseron, Winternitz et Rouzier [10] et transformé en ester méthylique.

Esters des acides cis-phényl-2 cyclopentyl-acétique (**3**) *et trans-phényl-2 cyclopentyl-acétique* (**4**). L'huile acide (2,7 g) résultée après la filtration des cristaux d'acide **5**, estérifiée au diazométhane, a été passée sur une colonne chromatographique en phase liquide, sur alumine, avec éluant éther de pétrole (Eb = 28–35°). On a recueilli 50 cm³ et on a observé, par analyse chromatographique en phase vapeur un enrichissement en esters isomères phényl-2 cyclopentyl-acétiques.

Un nouveau passage sur colonne chromatographique a donné une huile contenant 94,5 % de l'ester *trans*-phényl-2 cyclopentyl-acétique et 5,5 % de l'ester *cis*-phényl-2 cyclopentyl-acétique.

Le spectre de RMN de l'ester méthylique de l'acide **4** présente un singulet à $\delta = 7{,}18$ ppm correspondant aux cinq protons aromatiques. À $\delta = 3{,}47$ ppm on observe un singulet correspondant aux trois protons du groupement méthyle estérique, tandis que entre $\delta = 1{,}7-2{,}7$ ppm apparaît un multiplet de structure complexe qui correspond au reste de dix protons. Dans cette région on signale un doublet élargi, centré à $\delta = 1{,}83$ ppm attribué aux deux protons exocycliques. Ce spectre est superposable au spectre RMN d'un échantillon d'ester méthylique de l'acide **4**, préparé selon Buchta et Ziener. [13]

Le troisième composant du mélange d'acides, apparaissant en faible quantité, n'a pas été isolé comme tel. Il a été identifié par comparaison du temps de rétention de son ester méthylique avec le temps de rétention d'un échantillon de l'ester de l'acide **4** préparé selon Mousseron, Winternitz et Rouzier [10]. L'ester méthylique est une huile, $Eb_1 = 155°$.

Condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique (1) *sur le benzène à 80°. Cétones* 7 *et* 8.

À un mélange de 61 g (0,30 mole) de chlorure d'aluminium et 185 cm³ (1,5 mole) de benzène anhydre, on ajoute, goutte à goutte, sous agitation, une solution de 29 g (0,15 mole) d'acide cyclopentylidène-acétique dans 185 cm³ (1,5 mole) de benzène. On chauffe à reflux pendant 6 heures, sous agitation. Après refroidissement, on décompose par eau, glace et acide chlorhydrique. On sépare la couche benzénique, qui est lavée avec une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium, puis à l'eau et séchée sur $MgSO_4$.

On chasse le benzène sous vide, au bain-marie, puis on distille sous vide. On obtient 24 g de produit, $Eb_1 = 150°$; Rdt. = 91 %.

$C_{13}H_{14}O$ (186,3) *Calculé* : C 83,81 ; H 7,58
Trouvé : C 84,07 ; H 7,75

L'analyse par chromatographie en phase vapeur indique deux composants (par ordre de sortie de la colonne), dans les proportions suivantes : *cis*-benzo-2,3 bicyclo[4.2.1] nonène-2 one-4 (**8**), 46 % et *trans* benzo-2,3 bicyclo[4.3.0]nonène-2 one-4 (**7**), 54 %.

La solution alcaline qui a servi au lavage de la solution benzénique ne contient pas d'acide.

trans-Benzo-2,3 bicyclo[4.2.1]nonène-2 one-4 (**7**). À partir du produit ci-dessus, on sépare, par filtration, après deux jours, 10,4 g de cristaux incolores, la cétone **7** ; recristallisée de l'alcool, F = 90°, l'analyse chromatographique en phase vapeur indique un seul pic. Rdt = 43,3 %, c'est-à-dire 94 % de la quantité totale contenue par le mélange.

$C_{13}H_{14}O$ (186,3) *Calculé* : C 83,81 ; H 7,58
Trouvé : C 83,69 ; H 7,88

Spectre IR (solution CS_2 ; CCl_4) : 766 ti 1254 i, 1275 i, 1291 i, 1603 i, 1691 ti (cm^{-1}) ; litt.[20] vibration C=O 1695 (cm^{-1}).

Spectre RMN : les protons aromatiques sont différenciés en deux multiplets à δ = = 7,91 ppm, respectivement δ = 7,25 ppm, aires intégrées en rapport de 1 :3. Le multiplet de champ plus bas peut être attribué au proton de la position β vis-à-vis de C=O. Les 10 protons saturés du reste de la molécule donnent un multiple qui couvre la région δ = 1,10— —3,20 ppm. Ce spectre est superposable à celui de l'échantillon.

DNP : plaques rouges ; F = 248° (acide acétique) ; litt.[20] F = 246 — 247°.

$C_{19}H_{18}O_4N_4$ (366,4) *Calculé* : C 62,29 ; H 4,95 ; N 15,29
Trouvé : C 62,06 ; H 5,18 ; N 15,06

Oxime : F = 180° (alcool) ; litt.[20] F = 183°.

$C_{13}H_{15}NO$ (301,3) *Calculé* : C 77,60 ; H 7,52 ; N 6,99
Trouvé : C 78,07 ; H 7,69 ; N 7,00

La cétone **7** oxydée au permanganate de potassium donne de l'acide phtalique, identifié par sublimation sous forme d'anhydride.

L'échantillon a été obtenu par cyclisation du chlorure de l'acide *trans*-phényl-2 cyclopentyl-acétique en CS_2, en présence de chlorure d'aluminium, à la température ambiante.

cis-Benzo-2,3 bicyclo[4.2.1]nonène-2 one-4 (**8**). La cétone **8**, liquide, a été séparée par chromatographie en phase liquide (alumine), éluant éther de pétrole (Eb = 28 — 35°) à partir de 4 g d'huile résultée après la filtration de la cétone **7**.

On a obtenu 2 g de cétone pure, déterminée par analyse chromatographique en phase vapeur.

Spectre IR (liquide, solution CCl_4) : 764 ti, 1243 m, 1287 i, 1448 m, 1598 m, 1677 cm^{-1}.

Spectre RMN : deux multiplets correspondant aux protons aromatiques, centrés à δ = = 7,37 respectivement δ = 7,12 ppm. Dans la région des protons aliphatiques on peut remarquer une différence plus accentuée des signaux, dans des multiplets relativement isolés, parmi lesquels celui centré à δ = 3,68 ppm pourrait être attribué au proton de la position α vis-à-vis du noyau aromatique. Celui de $\delta=2,88$ ppm est attribué au groupement méthylène de la position α vis-à-vis du groupement C=O, tandis que le multiplet complexe, compris entre $\delta = 1,12 - 2,6$ ppm, peut être attribué aux autres sept protons a icycliques. Ce spectre est superposable à celui de l'échantillon.

---

[20] L. E. Coles, V. S. Gandhi et D. W. Mathieson, *J. Pharm. and Pharmacol.*, **12**, 518 (1960).

DNP : F = 204° (acide acétique) ; litt.[10], F = 206°.

L'échantillon de cétone **8** a été obtenu par cyclisation du chlorure de l'acide *cis*-phényl-3 cyclopentyl-acétique (**5**).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1579–1589 (1971)

CONDENSATIONS D'ACIDES INSATURÉS SUR LE BENZÈNE CATALYSÉES PAR LE CHLORURE D'ALUMINIUM. IV[1]

CONDENSATION DE L'ACIDE CYCLOBUTYLIDÈNE-ACÉTIQUE

ALICE MARIE GLATZ, ALEXANDRU C. RĂZUŞ, MIHAI ELIAN et
COSTIN D. NENITZESCU *

Centre de Chimie Organique, Bucarest, 202 B, Spl. Independenţei

Reçu le 11 juin 1971

En condensant l'acide cyclobutylidène-acétique sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, à 40 — 45°, on obtient un mélange d'acides isomères $C_{12}H_{16}O_2$, avec un rendement global de 47 %, à partir duquel on a identifié les acides : éthyl-3 phényl-4 butyrique, méthyl-3 phényl-4 valérianique, phényl-4 caproïque, méthyl-3 phényl-5 valérianique et *trans*-phényl-2 cyclobutylacétique et avec un rendement de 10 %, l'acide méthyl-1 phényl-3 indénylacétique.

Dans des mémoires antérieurs traitant le comportement des acides insaturés sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, on a étudié quelques acides alcanoïques α,β-insaturés (pentène-2 oïque, [2] hexène-2 oïque, [3,4] nonène-2 oïque, [2] ainsi que l'acide oléique. [2])

Cette réaction a été étendue dans la série des acides cyclo-alcoylidène-acétiques. [1,5] Dans le cas de l'acide cyclopentylidène-acétique on a établi que sa condensation sur le benzène donne, au lieu de cinq acides isomères possibles, seulement trois acides : *cis*-phényl-2 cyclopentyl acétique, *trans*-phényl-2 cyclopentylacétique et *cis*-phényl-3 cyclopentylacétique (le premier apparaît en très faible quantité, 3 %).

On a proposé un mécanisme de réaction découlant par migration d'ion hydrure, comme dans le cas des acides α, β-insaturés. Les produits de cette réaction impliquent une marche stéréospécifique qu'on a pu expliquer en admettant l'intervention d'un ion lactoïde et d'un ion phénonium.

---

* Décédé le 28 juillet 1970.

[1] III : A. M. Glatz, A. C. Răzuş, F. Badea et C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1573 (1971).

[2] C. D. Nenitzescu et A. M. Glatz, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 218.

[3] C. D. Nenitzescu, I. Gavăt et D. Cocora, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **73**, 233 (1940).

[4] A. M. Glatz, A. C. Răzuş et C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 555 (1966).

[5] C. D. Nenitzescu et I. Gavăt, *Liebigs Ann. Chem.*, **519**, 260 (1935) ; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **70**, 1883 (1937).

Dans le présent mémoire on a étudié la condensation de l'acide cyclobutylidène-acétique **1** sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium. Le cycle de quatre atomes de carbone ayant un comportement différent de celui des cycles de cinq et de six atomes de carbone, l'étude du comportement des acides insaturés au noyau cyclobutanique pourrait nous conduire à des observations intéressantes en ce qui concerne le comportement du noyau cyclobutanique et le mécanisme de cette réaction.

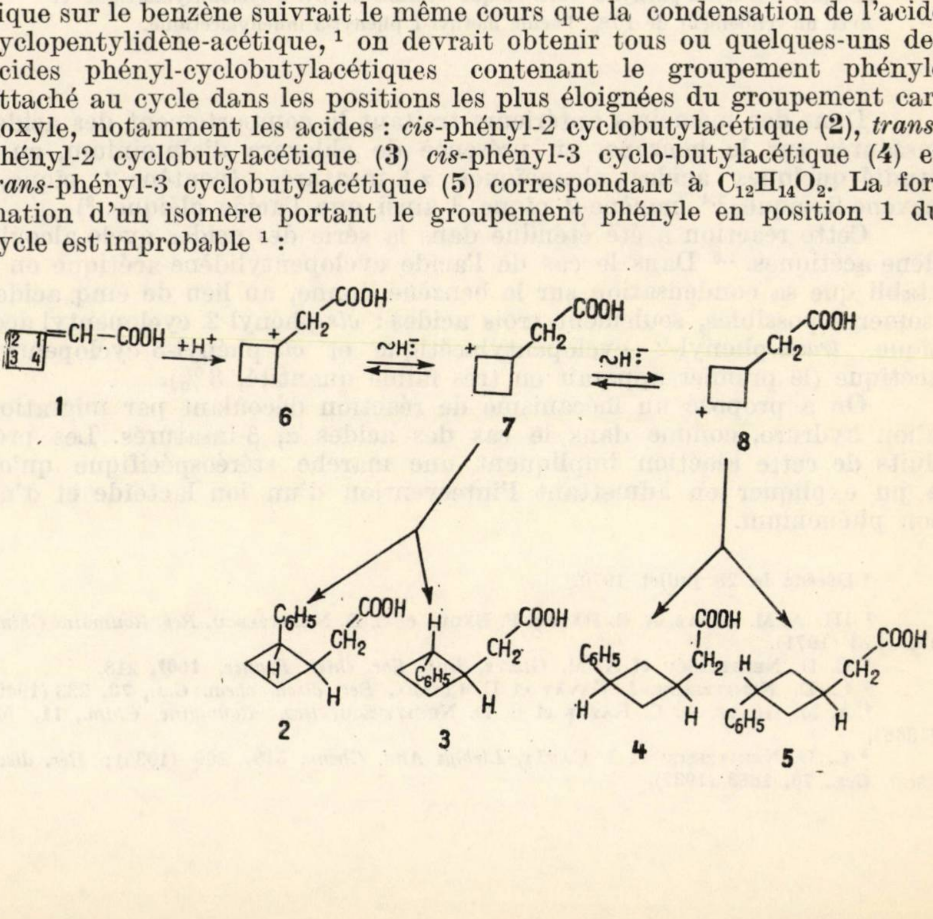
CONDENSATION DE L'ACIDE CYCLOBUTYLIDÈNE-ACÉTIQUE (1) SUR LE BENZÈNE À 40—45°; FORMATION D'ACIDES

La condensation de l'acide **1** sur le benzène a été effectuée en présence de chlorure d'aluminium, à 40—45°. Par extraction alcaline du produit de la réaction et acidulation, on a obtenu un mélange d'acides, à partir duquel on a séparé par distillation deux fractions A (47%) et B (10%); 37% de ce mélange est un polymère.

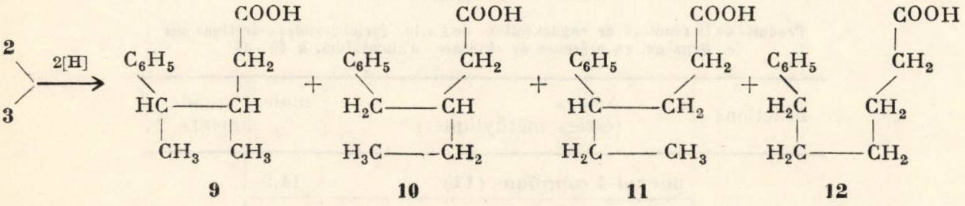
La couche benzénique dont on a extrait le mélange d'acides contient un mélange de cétones ($\cong$ 5%) $C_{12}H_{14}O$ qui n'a pas été étudié.

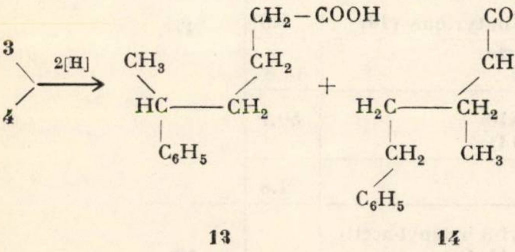
La fraction A, $Eb_1 = 150-155°$, correspondant à $C_{12}H_{16}O_2$ contient, selon l'analyse chromatographique en phase vapeur (effectuée sur les esters méthyliques), six acides.

En supposant que la condensation de l'acide cyclobutylidène-acétique sur le benzène suivrait le même cours que la condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique,[1] on devrait obtenir tous ou quelques-uns des acides phényl-cyclobutylacétiques contenant le groupement phényle attaché au cycle dans les positions les plus éloignées du groupement carboxyle, notamment les acides : *cis*-phényl-2 cyclobutylacétique (**2**), *trans*-phényl-2 cyclobutylacétique (**3**) *cis*-phényl-3 cyclo-butylacétique (**4**) et *trans*-phényl-3 cyclobutylacétique (**5**) correspondant à $C_{12}H_{14}O_2$. La formation d'un isomère portant le groupement phényle en position 1 du cycle est improbable[1] :



Les acides isomères contenus par la fraction A correspondent à $C_{12}H_{16}O_2$ ce qui indique une ouverture de noyau cyclobutanique accompagnée d'hydrogénation. En admettant a priori que l'ouverture du cycle a lieu après la condensation sur le benzène, il pourrait en résulter, à partir des acides **2** et **3**, quatre acides (**9**, **10**, **11**, **12**) et, à partir des isomères **4**, **5**, deux autres acides (**13**, **14**) :





Par conséquent, afin d'identifier les acides isomères $C_{12}H_{16}O_2$ obtenus à partir de l'acide cyclobutylidèneacétique et du benzène, on a synthétisé les acides suivants : méthyl-3 phényl-4 valérianique (**9**),[6] éthyl-3 phényl-4 butyrique (**10**) [7,8] phényl-4 caproïque (**11**), phényl-6 caproïque (**12**), [9] phényl-5 caproïque (**13**) [4] et méthyl-3 phényl-5 valérianique (**14**). [10,11]

En considérant que la fraction A pourrait contenir aussi des acides du type **2**, **3**, **4**, et **5**, dans de faibles proportions, on a synthétisé aussi les acides *cis*-phényl-2, *trans*-phényl-2, *cis*-phényl-3 et *trans*-phényl-3 cyclobutylacétiques comme échantillons.

Tous ces acides ont été transformés en esters méthyliques. En comparant les temps de rétention des esters obtenus à partir de la fraction A et ceux des échantillons, on a pu déceler la présence des acides **9**, **10**, **11**, **14** et **3** dans les proportions indiquées dans le tableau 1. Un seul composant, apparaissant en faible proportion (1,8%) n'a pas été identifié.

---

[6] L. Ruzicka, F. des Tombes et R. Rambondt, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 140 (1932).
[7] G. T. Morgan, H. D. Drew et C. R. Porter, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **58**, 333 (1925).
[8] S. Natelson et S. Gottfried, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 970 (1939).
[9] W. Borsche, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **52**, 2077 (1919).
[10] A. Kern, R. Shriner et I. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1154 (1925).
[11] H. Rupe et H. Hirschmann, *Helv. Chim. Acta*, **18**, 535 (1935).

La fraction B, $Eb_1 = 190-200°$, se présente sous la forme d'une huile visqueuse qui, traitée à l'éther de pétrole, a donné un acide cristallisé, $F = 140°$, correspondant à $C_{18}H_{16}O_2$. Cette formule suggère la présence de deux groupes phényle dans la molécule. Le faible contenu d'hydrogène de cet acide semble significatif pour la marche de la réaction.

Tableau 1

Produits de la réaction de condensation de l'acide cyclobutylidène-acétique sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, à 40–45°

Fractions	Acides (esters méthyliques) [1]	mole %	rendements %
A	phényl-4 caproïque **(11)**	11,9	47
	méthyl-3 phényl-4 valérianique **(9)**	11,0	
	éthyl-3 phényl-4 butyrique **(10)**	9,8	
	trans-phényl-2 cyclobutylacétique **(3)**	14,8	
	méthyl-3 phényl-5 valérianique **(14)**	50,7	
	non identifié	1,8	
B	méthyl-1 phényl-3 indényl-acétique **(15 a)** ($C_{18}H_{16}O_2$)		10
Cétones	$C_{12}H_{14}O$		5,2
Polymères			37,8

[1] Ordonnés d'après leur temps de rétention (chromatographie en phase vapeur).

En accord avec les spectres IR, RMN et UV on a attribué à cet acide la structure **15a** (l'acide méthyl-1 phényl-3 indénylacétique). Le spectre IR présente une bande intense à 1705 cm^{-1} et une bande large dans le domaine 2500–3200 cm^{-1}, ce qui indique la présence d'un groupement carboxyle.

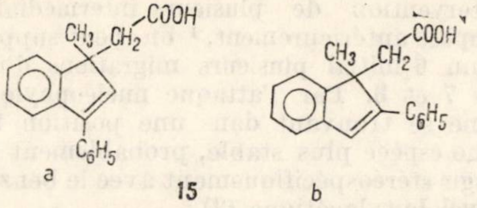
Le spectre UV (fig. 1) indique une structure indénique; il est presque superposable à celui du phényl-3 indène.[12]

Le spectre RMN (fig. 2) atteste la présence d'un groupement CH_3 ($\delta = 1{,}50$ ppm), et d'un groupement CH_2, où les deux atomes d'hydrogène ne sont pas équivalents (quartet à $\delta = 2{,}3-3{,}1$ ppm; constante de couplage 15 Hz). Dans le spectre il y a aussi un proton éthylénique non couplé ($\delta = 6{,}67$ ppm), neuf protons aromatiques et un proton appartenant au groupement carboxyle.

---

[12] K. Bott, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4569.

Ces données, indiquent deux structures possibles **15a** et **15b** pour le composé $C_{18}H_{16}O_2$.



15

La non-équivalence des protons du groupement CH_2 est provoquée par l'asymétrie de la molécule et a été observée dans des cas similaires (asymétrie intrinsèque [13]). La position du proton éthylénique indique pour l'acide $C_{18}H_{16}O_2$ la structure **15a** (l'acide méthyl-1 phényl-3 indényl acétique).

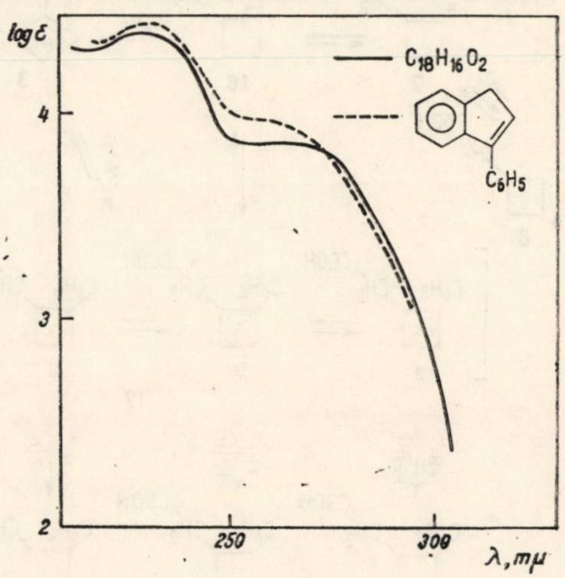


Fig. 1. — Spectre UV de l'acide méthyl-1phényl-3 indénylacétique (**15a**) et du phényl-indène.

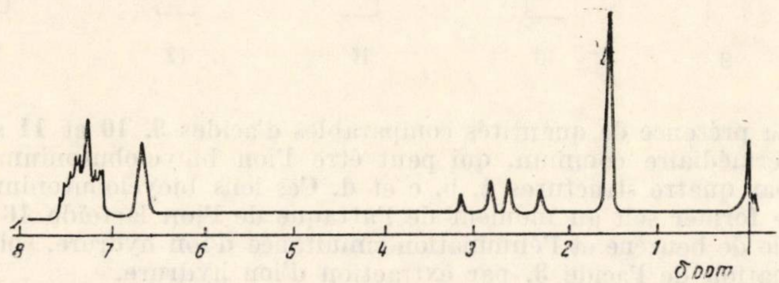
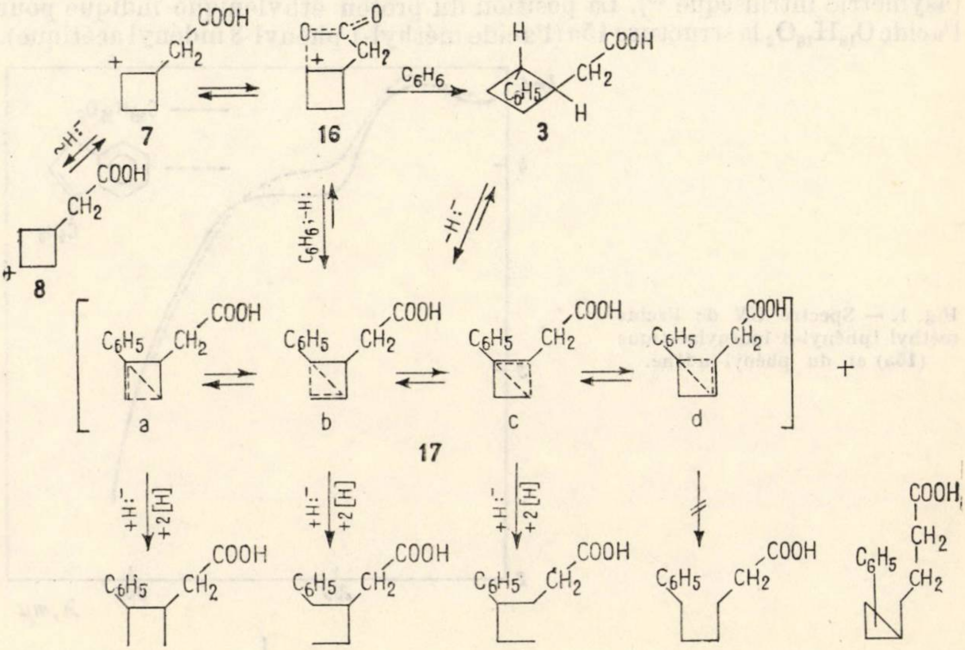


Fig. 2.— Spectre RMN de l'acide méthyl-1phényl-3 indénylacétique **15a**.

---

[13] M. van Gorkom, G. E. Hall, *Quart. Rev.*, **22**, 14 (1968); K. Milow, M. Reban, «Stereochemistry Relationships of Groups in Molecules», in «Topics in Stereochemistry», vol. I, N. L. Allinger and E. L. Eliel, Interscience, 1967, p. 1.

La formation des acides à chaîne saturée ouverte **9**, **10**, **11**, **14**, de l'acide au noyau de quatre atomes **3** et de l'acide au squelette indénique **15** suggère l'intervention de plusieurs intermédiaires. En accord avec le mécanisme proposé antérieurement, [1] on peut supposer qu'à l'intérieur de l'ion carbonium **6** initial plusieurs migrations d'ion hydrure mènent aux carbocations **7** et **8**. Par l'attaque nucléophyle intramoléculaire de l'atome d'oxygène se trouvant dans une position favorable, l'ion **7** se transforme en une espèce plus stable, probablement l'ion lactoïde **16**. [1,14] Celui-ci peut réagir stéréospécifiquement avec le benzène et donner l'acide *trans*-phényl-2 cyclobutylacétique (**3**) :



La présence de quantités comparables d'acides **9**, **10** et **11** suggère un intermédiaire commun, qui peut être l'ion bicyclobutonium représenté par quatre structures a, b, c et d. Ces ions bicyclobutonium peuvent se former soit au moment de l'attaque de l'ion lactoïde **16** par la molécule de benzène et l'élimination simultanée d'ion hydrure, soit après la formation de l'acide **3**, par extraction d'ion hydrure.

Les formes *a*, *b*, *c* et *d* de l'ion bicyclobutonium **17** font générer les acides **9**, **10** et **11** par un transfert intermoléculaire d'ion hydrure. L'acide de la fraction A, qui n'a pas été identifié, pourrait être un acide phényl-cyclopropyl-propanoïque **18**, provenant des mêmes intermédiaires.

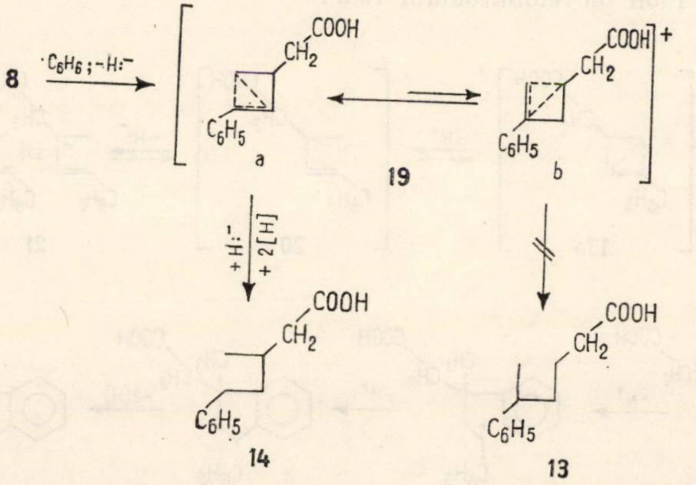
---

[14] P. Four et D. Lefort, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 6143.

L'apparition des ions bicyclobutonium intermédiaires dans des réactions de type Friedel-Crafts a été récemment signalée par Olah et Chi Hsiung Lin.[15] L'isomérisation catalysée par le chlorure d'aluminium du chlorure de cyclopropyl-carbinyle et de cyclobutyle procède par ouverture du noyau cyclobutanique et cyclopropanique conformément au schéma proposé par J. D. Roberts et autres[16,17] menant un chlorure d'allylcarbinyle.

Dans le mélange qui constitue la fraction A, la majeure partie (50,7%) est formée par l'acide méthyl-3 phényl-5 valérianique **14** dont la formation pourrait être expliquée par l'intervention de l'ion **8**.

Par l'attaque de la molécule benzénique sur le carbocation **8** et l'élimination concomittante d'un ion hydrure un autre carbocation non classique peut se former, l'ion bicyclobutonium **19**:



L'équilibre entre les structures **19a** et **19b** de l'ion bicyclobutonium est probablement déplacé vers la forme *a*, par délocalisation maxima de la charge vers le groupement phényle. Ceci favorise la rupture de la liaison C—C assistée par le groupement phényle, ce qui expliquerait l'absence d'acide **13** du mélange de la réaction. La forme *a* de l'ion **19** peut, par transfert intermoléculaire d'ion hydrure conduire à l'obtention de l'acide **14**.

L'ouverture du noyau cyclobutanique ne se produit pas avant la condensation sur le benzène. Cette assertion est confirmée par le fait que l'acide cyclobutylidène-acétique (**1**) reste intacte lorsqu'on le chauffe à reflux, dans CS_2, en présence de chlorure d'aluminium et aussi par l'absence d'acide phényl-5 caproïque (**13**). Si la rupture s'était produite avant la condensation, il aurait résulté un acide insaturé, qui, en accord avec les observations antérieures [2-4] aurait mené certainement à la formation de l'acide **13**. La question à quel moment de la réaction intervient la rupture de cycle (simultanément ou après la condensation sur le benzène) n'a pas encore été élucidée.

---

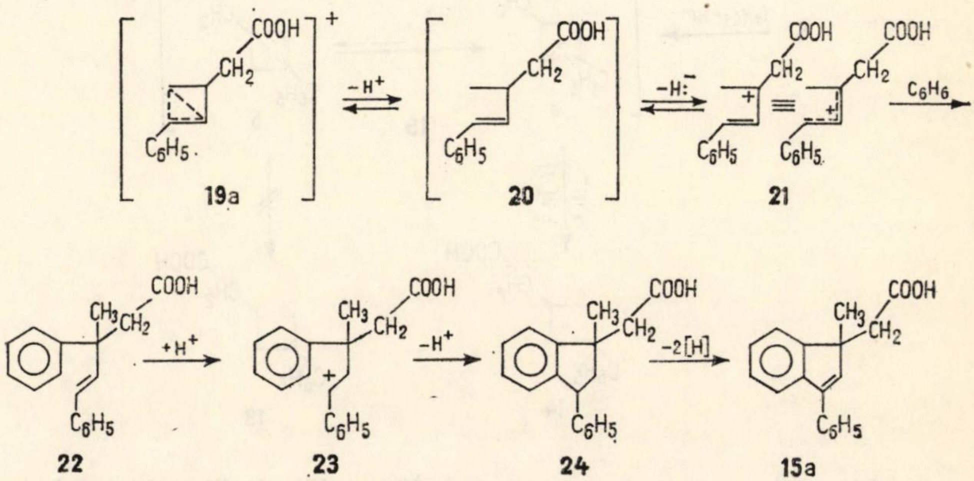
[15] G. A. Olah et Chi-Hsiug Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 6468 (1968).

[16] R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenov, C. C. Lee, S. M. Silver et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4390 (1959).

[17] K. L. Lewis et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3773 (1964).

Les acides saturés qui constituent la fraction A ont un contenu d'hydrogène plus élevé que celui auquel on s'attendrait. L'hydrogène est fourni, probablement, par transfert intermoléculaire par d'autres molécules. Un argument en faveur de cette hypothèse est donné par l'isolation à partir de la fraction B d'un acide $C_{18}H_{16}O_2$ **15a**, ayant un faible contenu d'hydrogène et qui provient, probablement d'un précurseur capable de constituer un donneur d'hydrure.

L'acide $C_{18}H_{16}O_2$ **15a** pourrait provenir, par une succession de réactions, de l'ion bicyclobutonium **19 a** :



À partir de l'acide intermédiaire insaturé 20, par extraction d'ion hydrure du carbone tertiaire, il est possible qu'un ion allylique 21 se forme, et, par une condensation sur le benzène il résulterait un acide intermédiaire insaturé diphénylé 22. Le carbocation 23, généré par l'addition d'un proton, peut donner, par cyclisation, un composé indénique 24. L'intermédiaire 24 est probablement un composé instable qui tend à devenir aromatique ; il s'ensuit un transfert intermoléculaire d'ion hydrure à des intermédiaires capables de générer les acides saturés $C_{12}H_{16}O_2$ de la fraction A.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion ne sont pas corrigés. Les analyses élémentaires ont été effectuées par Mmes E. Şliam et V. Daniel ; les spectres IR ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre UR 20 Carl Zeiss Jena. Les spectres RMN ont été effectués par F. Chiraleu à l'aide d'un spectromètre Varian A-60 A, en utilisant comme standard interne TMS ; les spectres UV ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre VSU 1 Carl Zeiss Iéna.

Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été effectuées par Mlle D. Georgescu à l'aide d'un chromatographe Carlo Erba modèle D. Pour les esters on a utilisé une colonne 25 % apiezon sur chromosorb P ; 1,5m × 2 mm ; gaz porteur : l'hydrogène ; $t = 160°$; débit = 29 cm^3 /mn et une colonne 20 % LAC 728 sur chromosorb P ; 3m × 2mm ; gaz porteur : l'hydrogène ; $t = 160°$; débit = 21 cm^3 /mn.

Condensation de l'acide cyclobutylidène-acétique (**1**) *sur le benzène à 40—45°*

On dissout 11,2g (0,1 mole) d'acide **1** (préparé par une réaction Knoevenagel à partir de la cyclobutanone et de l'acide malonique dans de la pyridine),[18] dans 90 cm^3 (1 mole) de benzène anhydre et on l'ajoute goutte à goutte, sous agitation, à la température ambiante, à une suspension de 20 g (0,15 mole) de chlorure d'aluminium dans 90 cm^3 (1 mole) de benzène anhydre. On laisse, sous agitation, à 40 — 45°. Au bout de 4 heures on décompose par eau et glace.

La couche benzénique est lavée à l'eau et traitée à une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium. La solution alcaline est extraite encore une fois au benzène, qu'on ajoute à la couche benzénique initiale. Cette solution benzénique est séchée sur du sulfate de magnésium et on chasse le benzène. Le résidu est une huile, 0,9g (mélange de cétones), Eb$_1$ = 130° ; Rdt = 5,20 %.

DNP : F = 183° recristallisé de l'acide acétique.

La solution alcaline, aqueuse, est acidulée à l'acide chlorhydrique et extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de magnésium. On chasse l'éther et on distille sous vide, il en résulte :

Fraction A : Eb$_1$ = 150 — 155°, 9g ; Rdt = 47,0 %.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190,2) *Calculé* : C 74,95 ; H 8,39
Trouvé : C 75,21 ; H 8,20

La *fraction B* : Eb$_1$= 190—200, 2g ; Rdt= 10,0 %, est une huile, qu'on laisse cristalliser pendant deux jours, sous de l'éther de pétrole ; il en résulte un produit cristallin incolore : F= 140° (recristallisé de alcool/eau, 1 :1).

$C_{18}H_{16}O_2$ (264,3) *Calculé* : C 81,78 ; H 6,11
Trouvé : C 81,63 ; H 6,32

Le résidu de la distillation, 8 g, polymère indistillable.

Identification des produits de la réaction de la fraction A (Acides **3**, **9**, **10**, **11**, **14**)

La fraction acide A a été estérifiée par une solution éthérée de diazométhane ; huile : Eb$_1$ = 135°.

$C_{13}H_{18}O_2$(206,3) *Calculé* : C 75,69 ; H 8,79
Trouvé : C 75,75 ; H 8,72

L'analyse par chromatographie en phase vapeur du mélange d'esters méthyliques a indiqué la présence de six composants. La comparaison du temps de rétention de ces composants au temps de rétention des échantillons donne le rapport indiqué sur le tableau 1.

---

[18] C. D. NENITZESCU, A. GLATZ, M. GAVĂT et I. POGANY, *Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R.*, **1963**, 332.

*Synthèse des échantillons**. L'acide phényl-4 caproïque (**11**) a été préparé par la condensation de la propiophénone sur le bromoacétate d'éthyle, déshydratation de l'ester résulté, saponification et rallongement de la chaîne selon la méthode de Arnd-Eistert. Huile ; $Eb_1 = 155°$.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192,3) *Calculé* : C 74,95 ; H 8,39

Trouvé : C 75,02 ; H 8,55

L'ester méthylique, huile : $Eb_1 = 135°$; son pic (chromatographie en phase vapeur) correspond au deuxième composant du mélange de la réaction.

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) *Calculé* : C 75,69 ; H 8,79

Trouvé : C 75,88 ; H 8,96

L'acide phényl-5 caproïque (**13**) a été préparé par la condensation de l'acide hydroxy-5 caproïque sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. [4]

L'ester méthylique, huile : $Eb_1 = 135°$; son pic (chromatographie en phase vapeur) ne correspond à aucun des composants du mélange de la réaction.

L'acide phényl-6 caproïque (**12**) a été préparé selon Borsche [9] à partir de l'ester chlorure de l'acide adipique et le benzène, en présence de chlorure d'aluminium et la réduction du groupement cétonique selon la méthode de Clemmensen. Huile : $Eb_1 = 155°$.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192, 3) *Calculé* : C 74,95 ; H 8,39

Trouvé : C 74,74 ; H 8,70

Ester méthylique, huile : $Eb_1 = 135°$,

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) *Calculé* : C 75,69 ; H 8,78

Trouvé : C 75,89 ; H 8,81

l'ester ne correspond (analyse chromatographique en phase vapeur) à aucun composant du mélange de la réaction.

L'acide méthyl-3 phényl-4 valérianique (**9**) a été obtenu à partir de l'acide méthyl-2 phényl-3 butyrique (préparé selon Ruzicka, Tombes et Rambondt [6]) par rallongement de la chaîne selon Arndt-Eistert. Huile : $Eb_1 = 155°$.

Ester méthylique, huile : $Eb_1 = 135°$.

$C_{13}H_{18}O_2$ (206, 3) *Calculé* : C 75, 69 ; H 8,79

Trouvé : C 75,55 ; H 8,83

l'ester correspond (analyse chromatographique en phase vapeur) au troisième composant du mélange de la réaction (fraction A estérifiée).

L'acide éthyl-3 phényl-4 butyrique (**10**) a été préparé par la condensation de la phényl-1 butanone -2 (obtenue selon Morgan et collab. [7]) sur le bromoacétate d'éthyle, [8] déshydratation de l'alcool tertiaire, réduction et saponification. Huile : $Eb_1 = 155°$.

Ester méthylique, huile : $Eb_1 = 135°$.

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) *Calculé* : C 75,69 ; H 8,79

Trouvé : C 75,59 ; H 8,65

---

* Tous les esters méthyliques ont été préparés en traitant une solution éthérée d'acide avec une solution éthérée de diazométhane.

l'ester correspond (analyse chromatographique en phase vapeur) au quatrième composant de la fraction A (estérifiée).

L'acide méthyl-3 phényl-5 valérianique (**14**) a été préparé par la condensation de la phényl-1 butanone-3 (obtenue selon Kern, Shriner et Adams [10]) et le bromoacétate d'éthyle, selon Rupe et Hirschmann. [11] Après la réduction catalytique et saponification, on obtient l'acide, huile : Eb$_1$ = 155°.

Ester méthylique, huile : Eb$_1$ = 135°.

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,3) *Calculé* : C 75,69 ; H 8,79

Trouvé : C 75,43 ; H 8,76

Cet ester a le même temps de rétention que le sixième composant du mélange de la réaction (fraction, A, estérifiée) à l'analyse chromatographique en phase vapeur.

Les acides **cis**- *et* **trans**-*phényl-2 cyclobutylacétiques* (**2**) et (**3**) ont été préparés à partir des acides *cis*- et *trans*-phényl-2 cyclobutylcarboxyliques (synthétisés selon Beard et Burger[19]) par un rallongement de la chaîne selon la méthode de Arndt-Eistert.

Isomère *cis* : Eb$_1$ = 162°.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190,2) *Calculé* : C 75,78 ; H 7,42

Trouvé : C 75,02 ; H 7,54

Isomère *trans* : Eb$_1$= 162°

Trouvé : C 75,07 ; H 7,48

L'ester méthylique de l'isomère *trans* est superposable (chromatographie en phase vapeur) au cinquième composant de la fraction A (estérifiée).

Les acides **cis** *et* **trans**-*phényl-3 cyclobutylacétique* (**4**) et (**5**) ont été obtenus par rallongement de la chaîne selon la méthode de Arndt et Eistert, à partir des acides *cis*- et *trans*-phényl-3 cyclobutylcarboxyliques (préparés selon Beard et Burger[20]).

Les esters méthyliques de ces deux isomères ne correspondent (chromatographie en phase vapeur) à aucun composant de la fraction A (estérifiée).

Identification de l'acide $C_{18}H_{16}O_2$ (**15 a**) cristallisé de la fraction B ; F = 140° (éthanol/eau).

$C_{18}H_{16}O_2$(264.3) *Calculé* : C, 81,80 ; H, 6,12

Trouvé : C, 81,63 ; H, 6,32

La structure de l'acide méthyl-1phényl-3 indénylacétique **15a** a été établie à l'aide d'analyses spectrales.

Spectre UV (éthanol 95 %) : λ_{max}228 mμ (log ε= 4,139), 265 mμ (3,85).

Le *spectre RMN* ($CDCl_3$, standard interne TMS) présente les signaux suivants : δ = =1,55 ppm (singulet, 3 protons) ; δ=2,3–3,1 ppm (quartet AB, 2 protons, J_{AB} approx. 15 Hz) ; δ = 6,67 ppm (singulet, un proton ; δ = 7,1–7,7 (multiplet, 7 protons) ; δ = 10,05 ppm (large, 1 proton).

Spectre IR (pastille KBr) ; cm^{-1} : 702 i, 767 ti, 950 m, 1705 ti, 2500–3200 m large.

---

[19] C. Beard et A. Burger, *J. Org. Chem.*, **26**, 2335 (1961).
[20] C. Beard et A. Burger, *J. Org. Chem.*, **27**, 1647 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1591 – 1599 (1971)

POLY-1,3,4-OXADIAZOLES. VIII.[1]

POLY-1,3,4-OXADIAZOLES-AMIDES-IMIDES

MARIA BRUMĂ, LEONIA STOICESCU-CRIVETZ et I. ZUGRĂVESCU

Institut de Chimie Macromoléculaire « P. Poni » Jassy, 41 A, Aleea Gr. Ghica Vodă

Reçu le 29 mars 1971

On a préparé des poly-1,3,4-oxadiazoles, possédant des liaisons amides et imides entre les unités aromatiques et oxadiazoliques, en vue d'étudier leurs stabilités thermiques ainsi que leurs propriétés de former des films et des revêtements pour les conducteurs électriques. Les poly-1,3,4-oxadiazoles-amides-imides à structure ordonnée, ont été synthétisés par deux voies différentes : A. Par la polycondensation d'un dichlorure d'acide, portant l'hétérocycle et les groupements imidiques préformés, sur des diamines aromatiques, et B. par la polycondensation du chlorure de trimellitoyle sur le 2,5-bis(*p*-aminophényle)-1,3,4-oxadiazole. Dans le premier cas on obtient des polymères excessivement peu solubles, qui forment des films rigides et cassants ; la seconde méthode donne un acide-amique * soluble, au départ duquel des films ont pu être coulés. Ces films traités à la chaleur forment des polyoxadiazoles-amides-imides présentant d'excellentes propriétés physiques et chimiques. Les deux séries de polymères présentent une haute stabilité thermique.

INTRODUCTION

Les polymères organiques dont la chaîne macromoléculaire est formée par une succession de noyaux aromatiques et hétérocycliques présentent une bonne stabilité thermique et oxydative. Ils ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, qui ont abouti à la mise au point, puis à la commercialisation de nouveaux produits de très haute stabilité thermique dans le domaine des isolants, des adhésifs, des fibres.

Récemment on a préparé des polymères mixtes, possédant deux ou plusieurs hétérocycles : des poly-1,3,4-oxadiazoles- et poly-benzimidazoles-imides, [2] poly-benzoxazoles- et poly-thiazoles-imides. [3,4] Parmi les différents hétérocycles étudiés, ce sont les polyimides qui ont donné les meilleurs matériaux qui se prêtent à diverses utilisations, car en dehors de leurs résistance à la chaleur et à l'oxydation ils possèdent d'excellentes performances mécaniques.[5] Une autre caractéristique de ces polymères est leur synthèse qui permet l'obtention d'un intermédiaire soluble, l'acide polyamique, qui est converti quantitativement par un chauffage modéré en polyimide. D'une thermostabilité comparable est aussi le cycle 1,3,4-oxadiazolique.[6]

---

* Molécule possédant les fonctions de l'acide carboxylique et carboxamide.

[1] M. Brumă, L. Stoicescu-Crivetz et I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.* **16**, 935 (1971).

[2] J. Preston et W. B. Black, *J. Polymer Sci.*, **A-1, 5**, 2429 (1967) et **B, 3**, 845 (1965) et **B, 4**, 267 (1966).

[3] J. Preston, W. F. Dewinter et W. B. Black, *J. Polymer Sci.*, **A-1, 7**, 283 (1969).

[4] I. W. Frost, G. M. Bower, J. H. Freemann, H. A. Burgmann, E. C. Traynor et C. R. Duffing, *J. Polymer Sci.*, **A-1, 6**, 215 (1968).

Preston et Black[2,3] ont obtenu des copolyoxadiazoles-imides ordonnés, par la polycondensation d'un dérivé d'acide tétra-carboxylique sur une diamine aromatique. Dans deux notes antérieures[7,1] nous avons rapporté la préparation de poly-1,3,4-oxadiazoles-amides et -imides par une méthode différente, à partir des ditétrazoles et des chlorures d'acides, qui se décomposent à une température supérieure à 350°. La grande insolubilité de ces polymères, qui précipitent au cours de la réaction, ne permet pas d'obtenir des viscosités inhérentes supérieures à 0,2—0,3, par conséquent ils ne forment pas de films et de fibres. On sait que la structure des polyhétérocycles peut être relativement facile à modifier pour obtenir les propriétés souhaitées, car les propriétés sont déterminées par la composition structurelle du polymère. Par une sélection judicieuse de deux hétérocycles unis par des groupements amidiques, on pourrait obtenir des polymères ayant un ensemble de propriétés nécessaires pour différents emplois. Notre choix a porté sur les poly-1,3,4-oxadiazoles-amides-imides. Nous avons préparé ces polymères par deux méthodes : A. la polycondensation d'un dichlorure d'acide dicarboxylique contenant un cycle 1,3,4-oxadiazolique et deux cycles imidiques préformés sur des diamines aromatiques de basicité différentes, conduisant à des copolymères ordonnés, et B. la polycondensation du chlorure de trimellitoyle sur le 2,5-bis(*p*-aminophényle)-1,3,4-oxadiazole.

Les réactions peuvent être représentées par le schéma 1.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La réaction de l'anhydride trimellitique (ATM) sur le 2,5-bis(*p*-aminophényle)-1,3,4-oxadiazole (DAPO), dans un solvant aprotique polaire, à basse température, en utilisant les réactifs dans le rapport molaire 2/1, conduit à l'acide oxadiazole-amique (Ia). Celui-ci est converti en imide par chauffage à reflux dans le N-méthylpyrrolidone (NMP). On obtient ainsi le 1,3,4-oxadiazole-2,5-bis [N (4-phénylène)-4'-(carboxy) phtalimide] (Ib) ; ce diacide traité par le chlorure de thionyle donne le dichlorure respectif (Ic) contenant le cycle oxadiazolique et deux cycles midiques préformés.

---

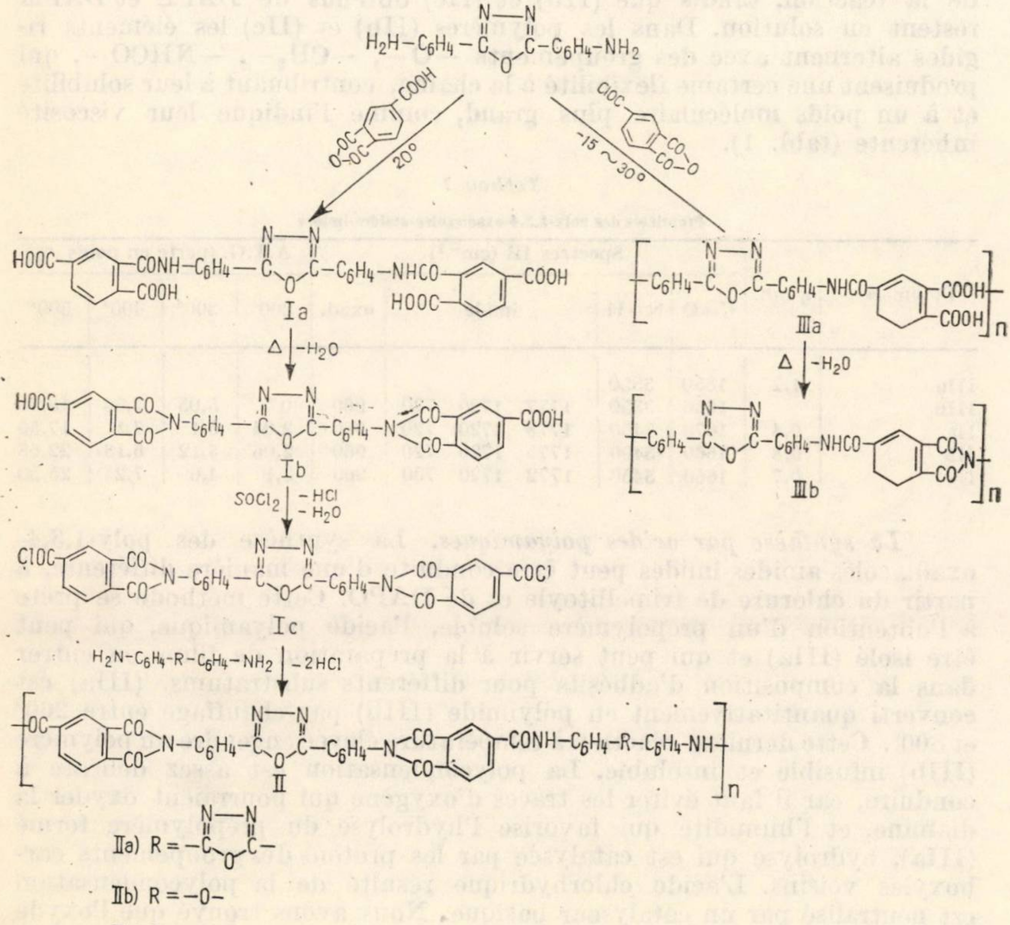
[5] C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards et K. L. Olivier, *J. Polymer Sci.*, **A, 3**, 1373 (1965).

[6] A. H. Frazer et F. T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, **A, 2**, 1157 (1964).

[7] L. Stoicescu-Crivetz, M. Brumă et I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1069 (1968).

Réaction de polycondensation. Trois polymères 1,3,4-oxadiazoles-amides-imides (II) ont été synthétisés par la polycondensation en solution, à basse température, de 1,3,4-oxadiazole-2,5-bis-[N (4-phènylène)-4′-(chlorocarbonyl) phtalimide] (Ic) sur plusieurs diamines aromatiques de différentes basicités : (DAPO), 4,4′-di-(aminophényle)-éther (DAPE) et 4,4′-di-(aminophényle)-méthane (DAPM). Ce procédé utilisé par Wrasidlo[8] pour synthétiser des polymères à structure ordonnée offre quelques avantages sur celui des acides amiques, qui sont des substances non stables, qui demandent des conditions spéciales de conservation et un

Schéma 1


20°
-15 ~ 30°
Ia
Δ
-H₂O
Ib
SOCl₂
-HCl
-H₂O
Ic
H₂N-C₆H₄-R-C₆H₄-NH₂
-2HCl
II
IIIa
IIIb
n
IIa) R =
IIb) R = -O-
IIc) R = -CH₂-

---

[8] W. Wrasidlo et J. M. Augl, *J. Polymer Sci.*, **A-1, 7**, 321 (1969).

traitement thermique pour être transformées en imides. Leur synthèse nécessite des réactifs très purs et des conditions de réaction anhydres pour obtenir des polymères de haut poids moléculaire.

La polycondensation a été effectuée en solution de NMP contenant 6% LiCl, sous atmosphère d'azote. Suivant le solvant et les diamines utilisés, les polymères précipitent ou restent en solution. Ainsi le polymère (IIa) formé à partir de DAPO est insoluble et précipite au cours de la réaction, tandis que (IIb) et (IIc) obtenus de DAPE et DAPM restent en solution. Dans les polymères (IIb) et (IIc) les éléments rigides alternent avec des groupements —O—, —CH_2—, —NHCO—, qui produisent une certaine flexibilité à la chaîne, contribuant à leur solubilité et à un poids moléculaire plus grand, comme l'indique leur viscosité inhérente (tabl. 1).

Tableau 1

Propriétés des poly-1,3,4-oxadiazoles-amides-imides

Polymère	η inh.	Spectres IR (cm^{-1})						A.T.G. (perte en poids %)			
		C=O	N—H	imide			oxad.	200°	300°	400°	500°
IIIa	1,2	1650	3350								
IIIb		1650	3350	1777	1720	720	960	0	5,05	7,06	18,18
IIa	0,4	1670	3450	1778	1720	720	960	2,04	5,1	7,1	17,50
IIb	0,8	1660	3400	1775	1720	720	960	2,06	4,12	6,18	22,68
IIc	0,7	1660	3450	1772	1720	730	960	3,1	4,6	7,2	25,20

La synthèse par acides polyamiques. La synthèse des poly-1,3,4-oxadiazoles-amides-imides peut être conduite d'une manière différente, à partir du chlorure de trimellitoyle et de DAPO. Cette méthode se prête à l'obtention d'un prépolymère soluble, l'acide polyamique, qui peut être isolé (IIIa) et qui peut servir à la préparation de films ou entrer dans la composition d'adhésifs pour différents substratums. (IIIa) est converti quantitativement en polyimide (IIIb) par chauffage entre 200° et 300°. Cette dernière réaction à température élevée engendre un polymère (IIIb) infusible et insoluble. La polycondensation est assez délicate à conduire, car il faut éviter les traces d'oxygène qui pourraient oxyder la diamine, et l'humidité qui favorise l'hydrolyse du prépolymère formé (IIIa), hydrolyse qui est catalysée par les protons des groupements carboxyles voisins. L'acide chlorhydrique résulté de la polycondensation est neutralisé par un catalyseur basique. Nous avons trouvé que l'oxyde de propylène est un accepteur d'acide très convenable pour cette réaction, car la chlorhydrine de propylène formée est volatilisée pendant la réaction d'imidisation.

PROPRIÉTÉS DES POLYMÈRES

Les poly-1,3,4-oxadiazoles-amides-imides se présentent sous forme de poudres amorphes, infusibles et excessivement peu solubles. Ils ne fondent pas jusqu'à 370°, mais changent de couleur vers 300°. Les polymères (II) sont solubles seulement dans le NMP contenant 6% LiCl, et (III) est soluble sous la forme d'acide amique dans les solvants aprotiques polaires.

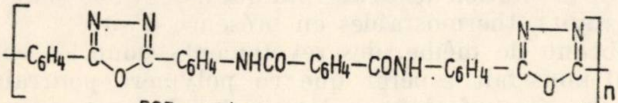
Les viscosités inhérentes des polymères (II) et (III), déterminées à 20°, dans une solution de NMP et LiCl, à une concentration de 0,5%, se situent entre 0,4 et 1,2. (III) présente la plus grande viscosité 1,2 due à la solubilité de l'acide polyamique (IIIa), tandis que (IIa) qui précipite au cours de la réaction a le poids moléculaire le plus bas (tabl. 1).

Sur les spectres infrarouges des polymères (II) et (III), on observe les bandes d'absorption caractéristiques des imides, à 1780 cm^{-1} dues aux vibrations de valence des carbonyles symétriques et à 1720 et 720 cm^{-1}, attribuées aux déformations du carbonyle du cycle.[8] Les spectres présentent également une bande étroite d'absorption due à la vibration ν_{NH}, située vers 3350 cm^{-1} ainsi qu'une bande dans la région 1650—1660 cm^{-1} pour la vibration de valence $\nu_{C=O}$ des amides (tabl. 1).

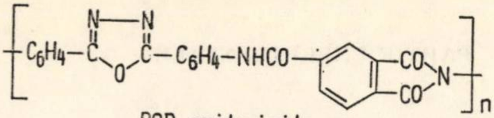
Les analyses élémentaires des polymères (II) et (III) correspondent pour les structures proposées dans le schéma 1.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées au moyen d'un dérivatographe « I. Paulik », programmé pour une montée de température de 9,8° par minute. Les analyses montrent que les polymères ont un seuil de décomposition entre 380° et 440° (fig. 1) et la perte de poids varie de 17 à 25% à 500°, à l'air (tabl. 1). La perte en poids jusqu'à 200° correspond au départ du solvant. Quoique les polymères aient été soigneusement séchés sous vide à 100°, les solvants amidiques forment des associations avec les groupements imidiques,[9] ce qui rend difficile leurs enlèvements.

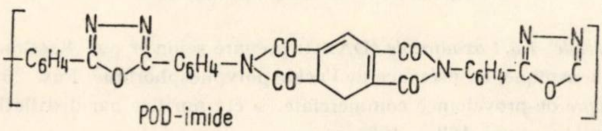
Pour déterminer l'influence des groupements amides et imides sur la stabilité thermique des polyoxadiazoles, nous avons comparé les stabilités thermiques, obtenues par analyse thermogravimétrique de trois polymères : le poly-1,3,4-oxadiazole-amide,[7] le poly-1,3,4-oxadiazole-imide[1] et le poly-1,3,4-oxadiazole-amide-imide (IIIb), dont les unités structurelles sont les suivantes :



POD-amide



POD-amide-imide



POD-imide

---

[9] G. M. Bower et L. W. Frost, *J. Polymer Sci.*, A, **1**, 3135 (1963).

En examinant les courbes ATG déterminées dans l'air, des trois polymères (fig. 2) on observe que le POD-amide a une température de décomposition vers 360°, le POD-amide-imide vers 440° et le POD-imide à 460°. Quoique la stabilité du POD-amide-imide soit un peu inférieure à celle du POD-imide, le premier présente l'avantage de donner des films à partir de la solution des acides amiques. Ces films sont transparents, flexibles, résistants, thermostables en présence d'air.

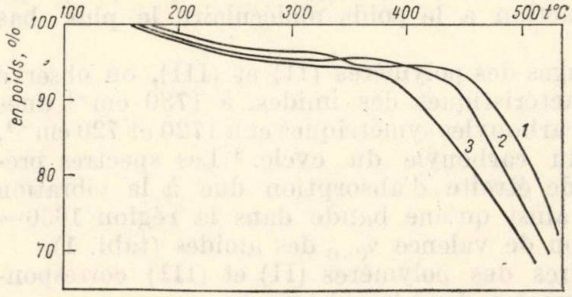


Fig. 1. — Stabilité thermique des POD-amides-imides.

1, Polymère Ia ; *2*, Polymère IIb ; *3*, Polymère II c.

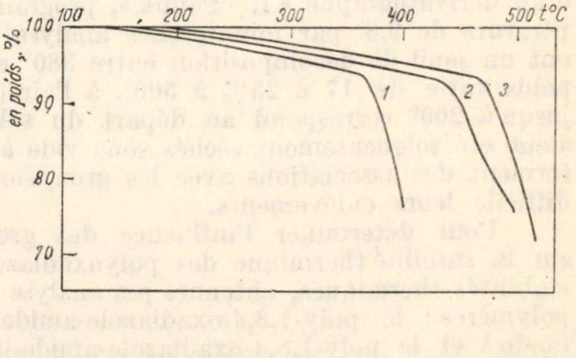


Fig. 2. — Stabilité thermique comparée.

1. POD-amide ; *2*. POD-amide-imide ; *3*. POD-imide.

On a obtenu de même, des revêtements pour les conducteurs de cuivre, ce qui nous fait espérer que ce polymère pourrait être utilisé comme pellicules électroisolantes. Nos recherches continuent dans cette direction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Monomères et intermédiaires

2,5-Bis-(p-aminophényle)-1,3,4-oxadiazole (DAPO) préparé selon [10] par l'action de l'hydrazine sur l'acide-*p*-aminobenzoïque, en présence de l'acide polyphosphorique. Fus. 260° (de l'éthanol). *Anhydride trimellitique* de provenance commerciale, a été purifiée par distillation sous pression réduite, 240°/5 mmHg. Fus. 162 — 163°.

---

[10] A. Siegrist, Swiss. Pat. 383.985 ; *Chem. Abstr.* **62**, 14867 c (1965).

4-Chloroformyl-phtalique-anhydride, préparée selon un brevet[11] par l'action du chlorure de thionyle sur l'anhydride trimellitique. Purifiée par double distillation sous vide, 165°/5mmHg. Fus. 69°.

2,5-Bis-[N-(4-phényl)-4'-(carboxy)-phtalimide]-1,3,4-oxadiazole (Ib). On ajoute 3,84 g (0,02 mole) d'anhydride trimellitique à une solution de 2,52 g (0,01 mole) DAPO dans 20 ml de NMP. On agite la solution 2h à 30°. On verse une partie de cette solution dans le méthanol, on filtre le précipité formé, on lave à l'acétone, on sèche sous vide à 40°. Le produit obtenu correspond pour l'acide amique (Ia). Fus. > 360°.

$C_{32}H_{20}N_4O_{11}$ *Calculé* : N 8,80%
Trouvé : N 9,02%

Spectre infrarouge, ν_{NH} à 3340 cm^{-1}, CO-amide à 1540 cm^{-1}. Le reste de la solution est porté à reflux 30 minutes. Le précipité séparé par refroidissement est filtré, lavé à l'acétone et au méthanol, séché sous vide à 100°. Le produit correspond pour l'acide oxadiazole-imide (Ib), insoluble dans les solvants usuels, soluble dans les solvants aprotiques polaires à l'ébullition, ne fond pas jusqu'à 370°.

$C_{32}H_{16}N_4O_9$ *Calculé* : N 9,33 %;
Trouvé : N 9,54 %

Le spectre infrarouge présente les bandes d'absorption dans la région 1780, 1720 cm^{-1}, caractéristiques pour le cycle imide.

2,5-Bis-[N-(4-phényl)-4'-(chlorocarbonyl) phtalimide]-1,3,4-oxadiazole (Ic). On porte à reflux un mélange de 3g acide (Ib) et 30ml chlorure de thionyle. Après 2h on ajoute 0,5 ml DMF et l'on continue le chauffage encore trois heures. Le chlorure d'acide formé (Ic), n'est pas soluble dans le chlorure de thionyle, comme les chlorures d'acide en général, on filtre le produit séparé, on lave au benzène, et on sèche dans le vide. Fus. 320°.

$C_{32}H_{14}N_4O_7Cl_2$ *Calculé* : Cl 11,14% N 8,79%
Trouvé : Cl 11,03% N 8,90 %

Le spectre infrarouge présente la bande caractéristique pour la vibration de valence ν_{C-Cl} située à 690 cm^{-1}.[12]

Les diamines et les solvants ont été soigneusement purifiés par recristallisations répétées dans des solvants choisis ou par distillation. Ainsi :

4,4'-di-(aminophényl)-méthane (DAPM) purifié par cristallisation de benzène. Fus. 92 – 93°.

4,4'-di-(aminophényl)-éther (DAPE) a été préparé par la réduction du dérivé dinitro correspondant, avec du Fe + HCl dans une solution méthanol/eau. Cristallisation dans l'acétate de butyle. Fus. 189 – 190°.

Diméthylacétamide (DMAc) séché sur P_2O_5, distillé avant l'utilisation, 53°/4mmHg.

N-méthylpyrrolidone (NMP) séché sur NaOH, distillé à 79°/8mmHg.

A. *Préparation des poly-1,3,4-oxadiazole-amides-imides (II)*

La polycondensation a été effectuée sur des quantités équimoléculaires de dichlorure acide (Ic) et de diamine aromatique, à la température ambiante, dans une solution de NMP et 6% LiCl, sous atmosphère d'azote. La réaction se déroule dans un ballon Quickfit, muni d'une entrée et d'une sortie d'azote, une ampoule pour l'introduction des deux monomères, un thermomètre à longue tige et un puissant agitateur qui permet une agitation efficace du milieu de réaction. L'ensemble de la manipulation doit s'effectuer à l'abri de l'oxygène et de l'humidité atmosphérique.

---

[11] Westinghouse Electric Corp. Brit. Pat. 1.032.649; *Chem. Abstr.* **65**, 13 904f (1966).

[12] M. Avram et Gh. D. Mateescu, « Spectroscopia în Infraroş », Ed. tehnică, Bucarest, 1968, p. 312.

Exemple. Dans une solution de 2g(0,01 mole) de DAPE dans 80 ml de NMP et 6% de LiCl, on ajoute 6,37 g (0,01 mole) (Ic) solide, en une seule fois. On agite à la température ambiante pendant 3h. Une partie de la solution prélevée, est précipitée par le méthanol, filtrée, lavée, séchée sous vide à 100°. Le polymère obtenu (IIb) se présente sous forme solide amorphe, légèrement colloré en jaune, insoluble dans les solvants usuels, soluble dans la NMP + LiCl, et ne fond pas jusqu'à 370°.

Le spectre infrarouge présente les bandes attribuées au cycle imide à 1780, 1720 et 720cm^{-1} et à 960 cm^{-1} pour le cycle oxadiazolique.[13] De même on trouve une bande pour la vibration de valence ν_{N-H} à 3350 cm^{-1}. La viscosité inhérente déterminée à 20° dans une solution NMP + LiCl est de 0,7 (tabl. 1).

Une autre partie de la solution de (IIb) a été versée sur une surface de glace pour former des films, qui ont été séchés sous vide à 150°, pendant une heure. Les films sont rigides, cassables et opaques.

B. *Préparation des poly-1,3,4-oxadiazoles-amides-imides* (*III*)

On emploie le même appareillage que dans la polymérisation antérieure, le ballon est refroidi à la température voulue à l'aide d'un mélange carbo-glace-acétone.

A une solution de 2,52g (0,01 mole) DAPO dans 23 ml DMAc, purgée par l'azote et refroidie à −20°, on ajoute 2,105g (0,01 mole) chlorure de trimellitoyle peu à peu, en maintenant la température sous 0° et en agitant pour obtenir une homogénéisation du milieu de réaction. Après 30 minutes, on enlève le bain réfrigérant pour que la température revient progressivement à 20°. On agite encore 2h et on ajoute 0,7 ml (0,01 mole) d'oxyde de propylène. La température monte à 35° et la solution devient visqueuse. On chauffe encore 2h à 50−60°. La précipitation du polymère s'effectue en versant une partie de la solution en fil mince dans l'eau, sous agitation vigoureuse. Le produit est filtré, lavé au méthanol, séché sous vide à 40−50° pendant une heure.

$C_{23}H_{14}N_4O_5$ *Calculé* : N 13,14 %

Trouvé : N 12,72 %

Le spectre infrarouge de (IIIa) présente la bande pour la vibration de valence ν_{N-H} à 3350 cm^{-1} et pour le carbonyle amidique à 1530 cm^{-1}.

La viscosité inhérente de (IIIa) dans le NMP 0,5% à 20° est de 1,2 (tabl. 1).

Une autre partie de la solution initiale a été coulée sur une lame de verre puis chauffée à 80°. Le film obtenu est mince, transparent, élastique. Soumis à un traitement thermique de plusieures heures à 150° il se transforme par imidisation en (IIIb), insoluble et infusible.

$C_{23}H_{10}N_4O_3$ *Calculé* : N 13,55%
Trouvé : N 13,38 %

Le spectre infrarouge présente les bandes à 1780 et 1720 cm^{-1} du cycle imidique, ainsi que les bandes ν_{N-H} à 3350 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ à 1650 cm^{-1}, mais d'une intensité plus réduite que dans le spectre de (IIIa) (tabl.1). Des essais préliminaires montrent que ce polymère peut former des vernis isolants, qui adhèrent au cuivre et résistent à différents essais mécaniques.

---

[13] M. Hasegawa, *J. Polymer Sci.*, **B**, **2**, 237 (1967).

Le tableau 2 résume les données concernant la préparation des polymères (II) et (III).

Tableau 2

Préparation des poly-1,3,4-oxadiazoles-amides-imides

Polymère	Chlorure ac. g	Diamine g	Solvant ml	Temps h	Catalyseur ml
IIIa	2,50	2,10	23	4–5	0,7
IIIb				7	
IIa	6,37	2,52	84	3–4	
IIb	6,37	2,00	84	3	
IIc	6,37	1,98	60	3	

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1601–1611 (1971)

PEPTIDES. XI *

THE USE OF SERINE N-PROTECTED WITH β-DICARBONYL COMPOUNDS IN THE PEPTIDE SYNTHESIS

A. BALOG, D. BREAZU, C. DAICOVICIU, E. VARGHA, LUCIA BEU and F. GÖNCZY

Institute for Chemical and Pharmaceutical Research, str. Fabricii 126, Cluj, Romania

Received May 10, 1971

The β-dicarbonyl protection of amino groups is extended to serine where good results are obtained in the peptide synthesis when potassium, and especially dicyclohexylammonium salts, are used. For the preparation of seryl peptides the mixed anhydride method was successfully experimented. C-Terminal serine dipeptides were also obtained by protecting the serine carboxyl under the form of phenacyl- or *p*-nitrobenzyl esters. UV and IR spectra dicarbonyl N-protected serine derivatives show an enamine structure.

The reactivity of hydroxyl group, the lability of the peptide bond formed with serine[1,2] and the tendency towards β-elimination reactions of the serine group as well as the N → 0 acylic migration[3] rises special problems in the synthesis of peptides which contain serine.

In the synthesis of *seryl-peptides* the most frequent method used for the protection of the amino groups is the benzyloxycarbonyl one.[4] Tert-Cutyloxycarbonyl[5]—, tosyl[6]—, trifluoroacetyl[7]— and trityl serine[8] have also been used. As for the activation of the serine carboxyl the azide [4] and the carbodiimide [9] methods are the most relevant. The mixed anhydride method was seldom used. [10]

---

* Peptides. X. C. DAICOVICIU, A. BALOG, D. BREAZU, LUCIA BEU and F. GÖNCZY, Rev. Roumaine Chim. **16**, (1971)

[1] P. DESNUELLE and A. CASEL, *Biochim. Biophys. Acta*, **2**, 64 (1948).

[2] J. I. HARRIS, R. D. COLE and N. G. PON, *Biochem. J.*, **62**, 154 (1954).

[3] F. SANGER, *Adv. Protein Chem.*,**7**, 21 (1952).

[4] a) H. ADKINS, R. M. ROOS, D. C. SCHROEDER, C.L. MAHONEY and W.W GILBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 147 (1554); b) S. GUTTMANN and R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1852 (1958); c) J. S. FRUTON, *J. Biol. Chem.*, **146**, 463 (1942); d) E. BAER and J. MAURUKAS, *J. Biol. Chem.*, **212**, 25 (1955); e) J. A. MOORE, J. R. DICE, E. D. NICOLAIDES, R. D. WESTLAND and E.L. WITTLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2884 (1954).

[5] B. ISELIN and R. SCHWYZER, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 169 (1961).

[6] K. HOFMANN, A. JOHL, A. E. FURLENMEIER and H. KAPPELER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1636 (1957).

[7] F. WEYGAND and H. RINNO, *Chem. Ber.*, **92**, 517 (1959).

[8] J. C. SHEEHAN, K. HASSPACHER and T. L. YEH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **21**, 6086 (1959).

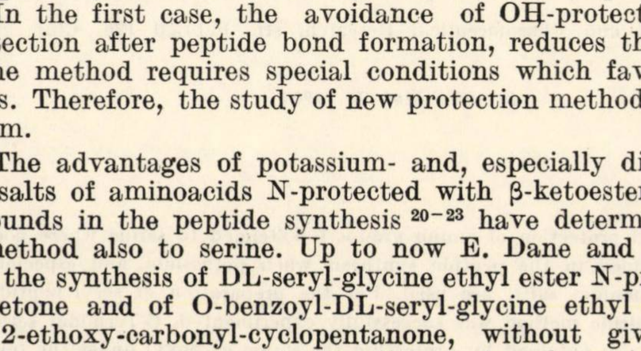
The synthesis of peptides with *C-terminal serine* was used as methyl, [4b,11] ethyl [12] and benzyl [13,14] esters and recently under the form of N′-benzyloxycarbonyl hydrazide. [15] For the formation of the peptide bond with C-terminal serine, azides [16], carbodiimides, [14,17] acide chlorides [18] and mixed anhydrides [10b,19] methods were used.

In spite of the reactivity of the hydroxy group, serine was used for peptide synthesis with its hydroxyl free or O-protected.

In the first case, the avoidance of OH-protection followed by deprotection after peptide bond formation, reduces the synthesis steps but the method requires special conditions which favour undesired reactions. Therefore, the study of new protection methods is still an actual problem.

The advantages of potassium- and, especially dicyclohexyl-ammonium salts of aminoacids N-protected with β-ketoesters or β-dicarbonyl compounds in the peptide synthesis [20-23] have determined us to extend this method also to serine. Up to now E. Dane and cowork. [20a] announced the synthesis of DL-seryl-glycine ethyl ester N-protected with benzoylacetone and of O-benzoyl-DL-seryl-glycine ethyl ester N-protected with 2-ethoxy-carbonyl-cyclopentanone, without giving any details.

By applying the working conditions given by us in the N-protection of simple amino acids [22] the dicyclohexylammonium salts I—IV have been prepared:



$$\mathrm{HOCH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH}+\overset{R_2}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}=\overset{R_1}{\overset{|}{C}}\mathrm{-OR}\xrightarrow[\mathrm{(CH_3OH,\ 50-60°)}]{\mathrm{DCHA}^{*}}$$

---

[9] H. Determann, H. J. Torff and O. Zipp, *Liebigs Ann. Chem.*, **670**, 141 (1963).

[10] M. Brenner and A. Hartmann, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 120 (1959); G. Folsch, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 561 (1958).

[11] J. I. Harris and J. S. Fruton, *J. Biol. Chem.*, **191**, 143 (1951).

[12] G. Riley, J. H. Turnbull and W. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1373.

[13] G. Fölsch, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1407 (1959).

[14] H. Zahn and J. F. Diehl, *Naturforsch.*, **12** C 85 (1957).

[15] M. A. Ondetti, J. Pluscec, E. F. Sabo, J. T. Sheehan and N. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 195 (1970).

[16] V. Bruckner and M. Szekerke, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **34**, 93 (1962).

[17] R. W. Hanson and H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 836.

[18] F. E. King, J. W. Clark-Lewis and G. R. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1046.

[19] S. A. Bernhard, A. Berger, J. H. Carter, E. Katschalski, M. Sela and Y. Shalitin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2421 (1964).

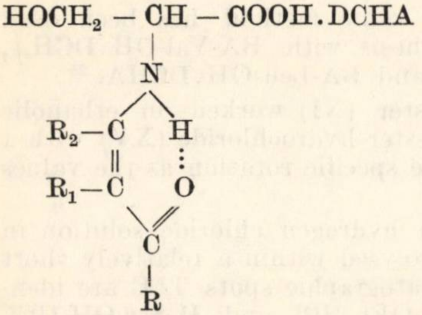
[20] a) E. Dane, F. Drees, P. Konrad and T. Dockner, *Angew. Chem.*, **74**, 873 (1962); b) E. Dane and T. Dockner, *Chem. Ber.*, **98**, 789 (1965).

[21] R. G. Hiskey and G. I. Southard, *J. Org. Chem.*, **31**, 3582 (1966).

[22] A. Balog, D. Breazu, E. Vargha, F. Gönczy and Lucia Beu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1375 (1970).

[23] A. Balog, E. Vargha, D. Breazu, L. Beu and F. Gönczy, *ibid.*, **15**, 1391 1970).

* DCHA = Dicyclohexylamine



Ia R OC_2H_5, R_1 H, R_2 CH_3

II R CH_3, R_1 H, R_2 CH_3

III R C_6H_5, R_1 H, R_2 CH_3

IV R OC_2H_5, R_1, R_2 $CH_2-CH_2-CH_2$

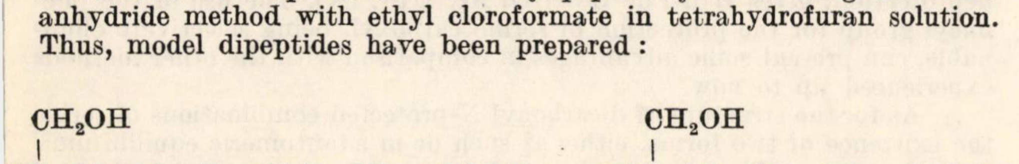
I—IV

Good yields are obtained if freshly distilled dicyclohexylamine, a slight excess of serine and a 20% excess of β-dicarbonyl compound are used. Salts I—IV generally present a more reduced solubility as compared to the analogous salts of other amino acids.

The potassium salt Ib ($R=OC_2H_5$) has been obtained in a similar way [22] by refluxing a methanolic solution of potassium hydroxide, serine (L, D, DL) and ethyl acetoacetate in excess. Salts I—IV can be obtained in advanced purity through repeated recrystallizations from different solvents. Thus, the L— and respectively D-potassium salts present, after many recrystallizations, identical absolute values for a specific rotation as well as the same melting point.

These salts (I—IV) are stable combinations. The fact that even after prolonged storage physical constants are not modified make them suitable for starting materials in the peptide synthesis.

The dicyclohexylammonium salts being more soluble in organic solvents have been preferred in the seryl-peptide synthesis using the mixed anhydride method with ethyl cloroformate in tetrahydrofuran solution. Thus, model dipeptides have been prepared:



$$\underset{NH-Q}{\overset{CH_2OH}{HC}}-COOCOC_2H_5 + H_2N-CH_2-COOC_2H_5 \longrightarrow \underset{NH-Q}{\overset{CH_2OH}{HC}}-CO-NH-CH_2-COOC_2H_5$$

Q : AC, AE, BA and CP[22] (XI, XII, XIII, XIV)

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-seryl-glycine ethyl ester (XI), has been also prepared directly from the dicyclohexylammonium salt and glycine ethyl ester hydrochloride through the carbodiimide method, after an analogy given in literature. [24] The yield is good but working up and purification are strenuous. The same method has been used in the case of solid phase peptide synthesis with BA-Val-OH.DCHA, BA-Gly-OH.DCHA, BA-Ala-OH.DCHA and BA-Leu-OH.DCHA. [25]

---

[24] L. Zervas, D. Borovas and E. Grazis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 3661 (1963).

The deprotection of dipeptidic ester (XI) worked in ethanolic solution has given L-seryl-glycine ethyl ester hydrochloride (XV) with a higher melting point and nearly the same specific rotation as the values given in literature. [26]

The dipetide ester suspended in a hydrogen chloride solution in absolute ether (16%) is completely hydrolysed within a relatively short period (20—25 minutes). The two chromatographic spots TLC are identical with those obtained from H—Gly-OEt.HCl and H-Ser-OH.HCl.

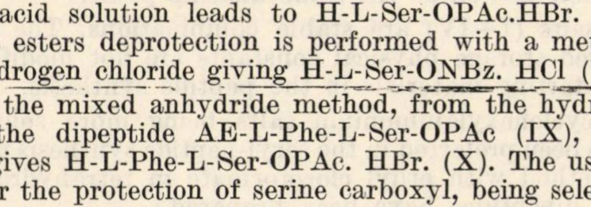
The dipeptide sequences AE-Ser-Gly-OPAc (XVI), AE-Ser-Ala-OPAc (XVII) and AE-Ser-Val-OPAc (XVIII) have been obtained with relatively low yields (50—65%). This is explained by the use of sodium bicarbonate solution during working up when, probably a β-elimination reaction takes place. A similar phenomenon was noted in the series of serine dipeptides protected with trifluoroacetyl. [7] The yields are sensibly higher if this basic agent is not used.

In order to obtain dipeptides with *C-terminal serine* we performed the protection of serine carboxyl under the form of phenacyl- and *p*-nitrobenzylic esters, frequently used in peptide synthesis. In this respect the dicyclohexylammonium- or, preferably, the potassium salt is treated with ω-bromoacetophenone or *p*-nitrobenzyl bromide, AE-L-Ser-OPAc (V) or AE-L-Ser-ONBz (VII) being obtained.

The deprotection of phenacyl ester V with hydrogen bromide in glacial acetic acid solution leads to H-L-Ser-OPAc.HBr. (VI). As for *p*-nitrobenzylic esters deprotection is performed with a methanolic solution of dry hydrogen chloride giving H-L-Ser-ONBz. HCl (VIII).

Through the mixed anhydride method, from the hydrobromide VI we obtained the dipeptide AE-L-Phe-L-Ser-OPAc (IX), which, after deprotection, gives H-L-Phe-L-Ser-OPAc. HBr. (X). The use of the phenacyl group for the protection of serine carboxyl, being selectively eliminable, can present some advantages in comparison with the other methods experienced up to now.

As for the structure of dicarbonyl N-protected combinations of serine the existence of two forms, either as such or in a tautomeric equilibrium[27] is to be expected :



A comparison of UV and IR absorption spectra of Ib, V and VII with UV and IR spectra of AE-Ala-OK and AE-Ala-OPAc shows that the salts and esters of serine N-protected with ethyl acetoacetate are identical with those of similar combinations of alanine.

---

[25] G. L. SOUTHARD, G. S. BROOKE and J. M. PETTEE, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 3505.

[26] F. H. C. STEWART, *Austral. J. Chem.*, **1966**, 459.

[27] I. V. PAUKSTELIS and L. L. LAMBING, *Tetrahedron Letters*, nr. 4, 299 (1970).

Values for UV : λ_{max} 290(4.08) (Ib), 243(4.17) 282(4.37) (V), 272 (4.31) (VII) correspond with the values 290(4.22) for the potassium salts and 242(4.19) and 282(4.39) for the phenacylester of the respective combination of alanine (Fig. 1).

These values are characteristic for an enamine structure with hydrogen bonds. [28,29]

The IR spectrum of AE-L-Ser-OK is resembling, to that of AE-L-Ala-OK, where an oxazolidine structure is to be excluded (Fig. 2 and 3). The two spectra differ only for ν_{OH} 3430 which in the case of serine appears at 3480. [30]

The esteric carbonyl from the acetoacetate rest presents a strong shift (ν_{CO} 1660) for the serine salt as well as for the derivative corresponding to alanine, which points to a structures identity and a strong hydrogen bond in accordance with E. Dane's formulation (formula I—IV).

The IR spectrum of phenacyl ester V presents the following characteristic maxima a ν_{OH} 3490 characteristic of monomeric structures[31] ν_{CO} acetoacetate carbonyl 1660, ν_{CO} esteric carbonyl 1745 and ν_{CO} carbonyl 1695 are conform with expectations (Fig. 4).

These data show with certainity that the structure of serine combinations N-protected with dicarbonyl compounds have an enaminic structure.

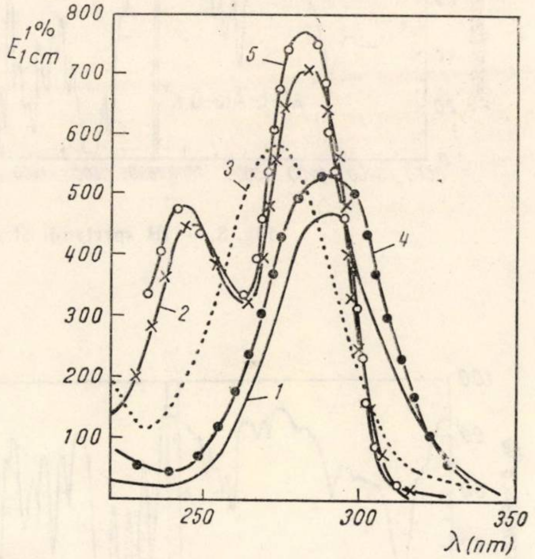


Fig. 1. — U V spectrum of some N-protected serine derivatives with acetoacetic ester (AE) in comparison with analogous derivatives of alanine.

---

[28] M. J. Leonard and J. A. Adamcik, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 595 (1959).

[29] S. Hünig, W. Graszmann, V. Meuer and E. Lucke, *Chem. Ber.*, **100**, 3039 (1967).

[30] M. Avram, Gh. D. Mateescu, „Spectroscopia în infraroşu, aplicaţii în chimia organică", Editura Tehnică, Bucharest, 1966, p. 537.

[31] S. Holly and P. Sohàr, "Infravörös spektroskópia", Müszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968, p. 71.

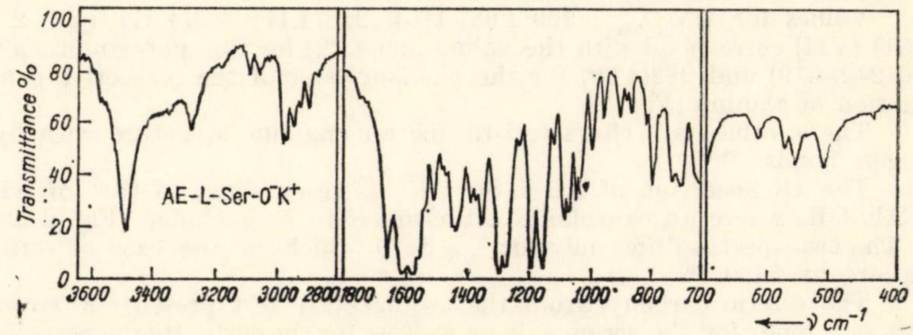


Fig. 2. — IR spectrum of AE -L-Ser-OK.

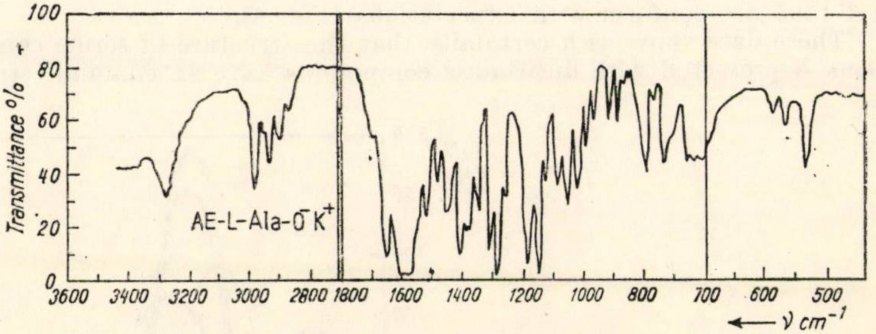


Fig. 3. — IR spectrum of AE-L-Ala-OK .

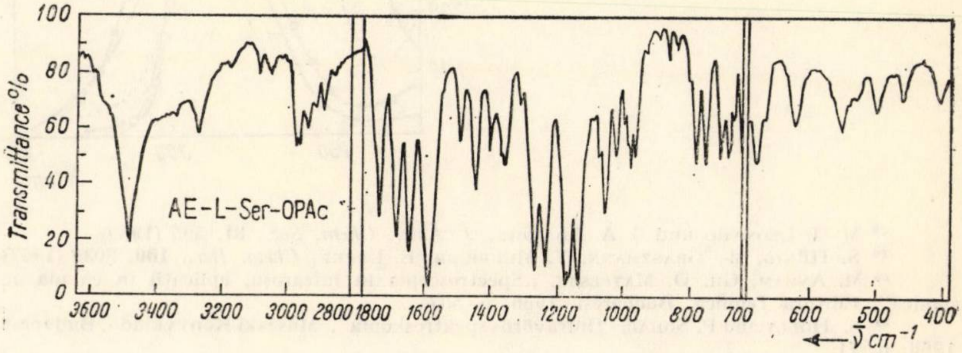


Fig. 4. — IR spectrum of AE-L-Ser-OPAc.

EXPERIMENTAL

Melting points were determined on a capillary and are uncorrected. Optical rotations were measured with a Metra 400/a Praha type polarimeter in a 2 dm tube at 20–24°. Infrared spectra were recorded on a Carl Zeiss UR-10, and the UV spectra on a Zeiss VSU-1 Model Spectrophotometer.

A. Salt Formation

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-DL-serine dicyclohexylammonium salt (AE-DL-Ser-OH. DCHA, Ia). To a suspension of 5.5 g (52 mmol) DL-serine in 70 ml methanol, 8 ml (61.5 mmol) ethyl aceto-acetate were added. The mixture was heated under reflux and treated dropwise and slowly with a solution of 10 ml (50 mmol) DCHA in 20 ml methanol. After 20 minutes refluxation, the undissolved serine was filtered off and the filtrate evaporated at reduced pressure. The last traces of water were removed by adding benzene and by a new evaporation *in vacuo*. The solid was recrystallized from ethanol-ether. Yield, 16.8 g (84% against DCHA); m. p. 155–156°.

Anal. for $C_{21}H_{38}N_2O_5$ (398.6) *Calcd.*: C, 63.29; H, 9.61; N, 7.03;

Found: C, 63.70; H,10.10; N,7.30.

L-Isomer Ia obtained in a similar way. Yield, 87%; m. p. 143–146° (from ethanol ether); $[\alpha]_D^{21}$: +49.7° (c = 1, methanol).

Found: N, 7.28.

N-(1-Acetylpropen-2-yl)-L-serine dicyclohexylammonium salt (AC-L-Ser-OH. DCHA, II). Prepared as Ia. Yield, 88%; m. p. 162–163° (ethyl acetate-ethanol); $[\alpha]_D^{21}$: +94.2° (c = = 1, methanol).

Anal. for $C_{20}H_{36}N_2O_4$ (368.5) *Calcd.*: C, 65.19; H, 9.85; N, 7.60;

Found: C, 65.00; H, 10.05; N, 7.61;

N-(1-Benzoylpropen-2-yl)-L-serine dicyclohexylammonium salt (BA-L-Ser-OH.DCHA, III). To a mixture of 5.25 g (50 mmol)L-serine and 9.7 g (60 mmol) benzoylacetone in 70 ml methanol, 10 ml (50 mmol) of DCHA were added as stated for Ia. After 30 minutes refluxation the reaction mixture was cooled and 9.5 g (44%) crystals of III were isolated. M. p. 196–198° (dec.), recrystallized from ethanol; $[\alpha]_D^{22}$: + 113.4° (c = 1, methanol). By evaporating the mother liquors another 5 g crude product are obtained (23%); m. p. 193–206°.

Anal. for $C_{25}H_{38}N_2O_4$ (430.6) *Calcd.*: C, 69.74; H, 8.90; N, 6.51;

Found: C, 69.78; H, 9.14; N, 6.37.

DL-Isomer III. Obtained in a similar way, after a 4 hours refluxation. Yield 61%; m. p. 186° (dec.).

Found: C, 69.93; H, 8.90; N, 6.44.

N-(2-Ethoxycarbonyl-cyclopenten-1-yl)-L-serine dicyclohexylammonium salt (CP-L-Ser-OH.DCHA, IV). 3.3 g (31 mmol) of L-serine were suspended in 60 ml methanol and treated with 5 ml (34 mmol) 2-ethoxycarbonyl-cyclopentanone and 6 ml (30 mmol) DCHA. The mixture was refluxed for 2 and a half hours and afterwards filtered to remove 0.47 g unreacted serine. The filtrate was concentrated *in vacuo* and the remaining water was eliminated by adding benzene (2×60 ml) followed by a new distillation to dryness under reduced pressure.

The residue was suspended in ether-petroleum ether (50 ml 2 : 1) and stirred for 15 minutes, afterwards filtered and washed with petroleum ether-ether (50 ml 2 : 1). Yield, 10.9 g (95.5%; m. p. 146—148°; $[\alpha]_D^{22}$: + 48.7° (c = 1, methanol).

Anal. for $C_{20}H_{40}N_2O_5$ (424.6) *Calcd.*: C, 65.00; H, 9.49; N, 6.59;

Found: C, 65.60; H, 10.00; N, 6.58.

DL-Isomer IV. Similarly prepared from 3.4 g (31 mmol) serine, 4.5 ml (32 mmol) 2-ethoxycarbonyl-cyclopentanone and 7 ml (35 mmol) DCHA. Unreacted serine: 0.86 g. Yield, 9 g (87.7%); m. p. 159—162°; recrystallized from isopropanol: 161—162°.

Found: C, 64.91; H, 9.97; N, 6.58.

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-serine potassium salt (AE-L-Ser-OK, Ib). To 33.8 ml 8.3% methanolic solution of potassium hydroxide (50 mmol) 5.5 g (52 mmol) L-serine and 8 ml (63 mmol) ethyl acetoacetate are added. The mixture is refluxed on the water bath for 15 minutes. The unreacted serine is removed by filtering the warm solution. The filtrate is left overnight and the separated crystals filtered off. On evaporating the mother liquor a new quantity of crude product is obtained. Total yield, 11.5 g (90%); m. p. 168—170° (from isopropanol). After a new recrystallization from ethanol the pure product s obtained, m. p. 175—178°; $[\alpha]_D^{22}$: +75.6° (c = 1, methanol).

UV: λ_{max}290 mμ (4.08)

IR (KBr): ν_{OH} 3430, ν_{NH} 3275, ν_{CO} (ester) 1660, ν_{COO^-} 1570 cm^{-1}

Anal. for $C_9H_{14}KNO_5$ (255.3) *Calcd.*: C, 42.34; H, 5.53; N, 5.49; K, 15.31;

Found: C, 41.62; H, 6.12; N, 5.57; K, 15.40.

D-Isomer Ib. Obtained as above. From the reaction mixture 6 g (41%) are first obtained, m. p. 172—173° (from methanol); $[\alpha]_D^{21}$: +77.6° (c = 1, methanol). From mother iquors on concentration *in vacuo* another 4.5 g are obtained, m. p. 133—135° (from ethanol); $\alpha]_D^{22}$: +69.7° (c = 1, methanol).

Found: N, 5.53.

DL-Isomer Ib. Prepared as above. The first crop of crystals (43%) has m. p. 199° (dec.). From mother liquors another portion, m. p. 135° (isopropanol); yield, 35%.

Found: N, 5.43; K, 15.40.

B. Phenacyl and p-nitrobenzyl esters

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-serine phenacyl ester (AE-L-Ser-$OCH_2CO-C_6H_5$, V). A mixture of 5.1 g (20 mmol) N-(1-ethoxy-carbonyl-propen-2-yl)-L-serine potassium salt and 4 g (20 mmol) phenacyl bromide in 75 ml acetate was allowed to stand at room temperature for 24 hours. By diluting with 750 ml water an almost colorless oil separated, which crystallized within short time. Yield, 5.2 g (78%); m. p. 128—129° (ethanol); $[\alpha]_D^{23}$: +230.4° (c = 1, methanol). UV: λ 243 mμ (4.17), 282 mμ (4.37).

IR (KBr); ν_{OH} 3490, ν_{NH} 3280, ν_{CO} (ester) 1750, 1695, ν_{CO} 1655 cm^{-1}

Anal. for $C_{17}H_{21}NO_6$ (335.4) *Calcd.*: C, 60.89; H, 6.31; N, 4.18;

Found: C, 61.20; H, 6.76; N, 4.34.

L-Serine phenacyl ester. HBr (H-L-Ser-OPAc.HBr, VI). 4.2 g (13 mmol) Solid N-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-serine phenacyl ester was shaken with 25 ml ethyl acetate and 2 ml hydrogen bromide-acetic acid (45%) until complete solving of the whole matter. On standing at room temperature for 30—45 minutes, a large amount of white crystals separated. After 3 hours the crystalas were collected and recrystallized from ethanol. Yield, 3.2 g (81%); m. p. 110—112.5°. Recrystallized from isopropanol m. p. 113—114° $[\alpha]_D^{23}$: +7.7° (c = 4, methanol).

Anal. for $C_{19}H_{14}BrNO_4.1/2\ H_2O$ (313.1)

Calcd. : C, 42.30 ; H, 4.83 ; Br, 25.52 ; N, 4.47 ;

Found : C, 42.24 ; H, 5.20 ; Br, 25.20 ; N, 4.11.

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-serine p-nitrobenzyl ester (AE-L-Ser-OCH_2-C_6H_4-NO_2, VII). The potassium salt, 2.6 g (10 mmol) of Ib was treated with 2.2 g (10 mmol) *p*-nitrobenzyl bromide as described at the preparation of the phenacyl ester. Yield, 2.7 g (76 %); m. p. 112–113° (ethanol) ; $[\alpha]_D^{23}$: +155.8° (c = 1, methanol).

UV : λ_{max}272 mμ (4.31)

Anal. for $C_{16}H_{20}N_2O_7$ (352.4) *Calcd.* : C, 54.55 ; H, 5.73 ; N, 7.95 ;

Found : C, 54.64 ; H, 6.01 ; N, 7.74 ;

L-Serine p-nitrobenzyl ester. HCl (H-Ser-OCH_2-C_6H_4-NO_2.HCl, VIII). 1 g of the above described ester VII, dissolved in 10 ml hot methanol, was treated with HCl-EtOH 18 % to a pH 1.5–2.0. The separated hydrochloride, 0.7 g (89 %) was recrystallized from methanol-ether ; m. p. 180–181° ; $[\alpha]_D^{22}$: −9.9° (c = 1.2, methanol).

Anal. for $C_{10}H_{13}ClN_2O_5$ (276.7) :

Calcd. : C, 43.40 ; H, 4.73 ; Cl, 12.81 ; N, 10.12 ;

Found : C, 43.65 ; H, 5.10 ; Cl, 12.64 ; N, 10.20.

C. *Serine Dipeptides*

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-phenylalanyl-L-serine phenacyl ester (AE-L-Phe-L-Ser-OPAc, IX). A solution of 2.3 g (5 mmol) N-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-phenylalanine dicyclohexylammonium salt [22] in 30 ml tetrahydrofurane was treated with 1–2 drops N-methylmorpholine and under vigorous stirring at −8° −12° ethyl chloroformate (0.5 ml, 5 mmol) was added. After 15 minutes stirring the separated dicyclohexylamine hydrochloride was eliminated by filtration and to the mixed anhydride solution L-serine phenacyl ester was added. This was prepared from 1.6 g (5 mmol) hydrobromide VI in 30 ml dichlormethane by adding 0.7 ml (5 mmol) triethylamine. Stirring was continued on ice-salt bath for one hour and for 3 hours at room temperature. A solution of 25 ml saturated sodium hydrogen carbonate was added and the organic layer removed by distillation under reduced pressure (17–30 Torr). The separated crystals were collected : 2.2 g (83 %) ; m. p. 118–125°. Recrystallized from ethanol m. p. 138–140° ; $[\alpha]_D^{23}$: −73.5° (c = 1, methanol).

Anal. for $C_{26}H_{32}N_2O_7$ (482.6) *Calcd.* : C, 64.70 ; H, 6.28 ; N, 5.80 ;

Found : C, 64.99 ; H, 6.60 ; N, 6.03.

L-Phenylalanyl-L-serine phenacyl ester. HBr (H-L-Phe-L-Ser-OPAc. HBr, X). To a solution of the above ester IX, 0.5 g (cca 1 mmol) in 10 ml ethyl acetate HBr-AcOH 45 % was added until a constant pH value of 2.5–3.0 was reached. After 30–40 minutes the separated crystalls of the dipeptide ester hydrobromide were collected and recrystallized from ethanol-ether. Yield, 0.4 g (89 %) ; m. p. 198–202° ; $[\alpha]_D^{21}$: +4.9° (c = 1, methanol).

Anal. for $C_{20}H_{23}BrN_2O_5$ (451.3) :

Calcd. : C, 53.23 ; H, 5.15 ; Br, 17.71 ; N, 6.21 ;

Found : C, 52.74 ; H, 5.61 ; Br, 17.97 ; N, 6.56.

D. *Seryl Dipeptides*

N-(1-Acetylpropen-2-yl)-L-seryl-glycine ethyl ester (AC-L-Ser-Gly-OEt, XI). A mixed anhydride was prepared as described for AE-L-Phe-Ser-OPAc from 2.6 g (10 mmol) N-(1-acetylpropen-2-yl)-L-serine dicyclohexylammonium salt II in 50 ml tetrahydrofurane. The mixed

anhydride solution was added to a solution of glycine ethyl ester, prepared from 1.4 g (10 mmol) of its hydrochloride in 50 ml dichlor-methane. After stirring for 3 hours the solvent was nearly evaporated under reduced pressure and treated with a saturated sodium hydrogen carbonate solution. Evaporation under reduced pressure was continuated to eliminate all traces of organic layer. On standing overnight in a refrigerator, crystals separated. Yield, 2 g (73.5%); m. p. 144—145° (methanol, resp. AcOEt-EP); $[\alpha]_D^{22}$: +296° (c = 1, methanol).
Anal. for $C_{12}H_{20}N_2O_5$ (272.3) *Calcd.*: C, 52.93; H, 7.40; N, 10.28;
Found: C, 53.39; H, 8.22; N, 10.22.

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-seryl-glycine ethyl ester (AE-L-Ser-Gly-OEt, XII). Mixed anhydride solution was prepared from 2.6 g (10 mmol) N-(1-ethoxycarbonyl-propen 2-yl)-L-serine potassium salt Ib in 150 ml tetrahydrofurane by adding to the chilled and stirred mixture 1—2 drops of N-methylmorpholine and 1 ml (10 mmol) ethyl chloroformate. After stirring for 2 hours at —5° —10° 1 ml of freshly distilled glycine ethyl ester was added. Stirring was continuated for 30 minutes in the ice-salt bath and for 12 hours at room temperature. The reaction mixture was then worked up as described at XII. Yield, 1.6 g (53%); m. p. 134—136° (AcOEt-EP). After a repeated recrystallization from ethyl acetate m. p. 134—135°; $[\alpha]_D^{23}$: +234.7° (c = 1, methanol).
Anal. for $C_{13}H_{22}N_2O_6$ (302.2): *Calcd.*: C, 51.63; H, 7.33; N, 9.26;
Found: C, 51.92; H, 7.70; N, 9.28.

DL-Isomer XIIa. Yield, 73%; m. p. 105—106° (ethyl acetate-light petroleum).
Found: C, 51.68; H, 7.49; N, 9.20.

N-(1-Benzoyl-propen-2-yl)-DL-seryl-glycine ethyl ester (BA-DL-Ser-Gly-OEt, XIII). A mixed anhydride solution was prepared from 4.5 g (10 mmol) DL-isomer III and 1 ml (10 mmol) ethyl chloroformate in 50 ml THF by adding a drop of N-methylmorpholine at —5° —10°. Activation time, 25 minutes. After the removal, by filtration, of the dicyclohexylamine chlorhydrate, the solution is treated with 1 ml of freshly distilled ethyl glycinate and the mixture is stored overnight at room temperature. Next day the solvent is distilled *in vacuo* to dryness and the residue is treated with water. Worked up in the usual manner. Yield, 3 g (90%) after recrystallization in AcOEt-EP; m. p. 123.5-124.5°. After one more rectystallization in isopropanol-petroleum yield, 2 g; m. p. 126—127°.
Anal. for $C_{17}H_{22}N_2O_5$ (334.4) *Calcd.*: C, 61.07; H, 6.63; N, 8.38;
Found: C, 61.50; H, 6.66; N, 8.07.

N-(2-Ethoxycarbonyl-cyclopenten-1-yl)-L-seryl-glycine ethyl ester (CP-L-Ser-Gly-O, Et, XIV). A mixed anhydride is prepared from 4.3 g of IV (10 mmol) in 70 ml THF as indicated of IX to which 1.2 ml (12 mmol) freshly distilled ethyl glycinate dissolved in 10 ml THF are added. After concentration *in vacuo* the residue is dissolved in 100 ml ethyl acetate and 25 ml water. The organic layer is washed with water (2×20 ml) and after drying, evaporated *in vacuo*. The residue is suspended in petroleum ether-ether (1 : 1,25 ml), filtred and washed with ether (3×5 ml). Yield, 2.4 g (73%); m. p. 140—141° (ethyl acetate); [α] : +170.0° (c = 1, methanol).
Anal. for $C\ddot{\imath}_4H\,_4N\ O$ (328.3) *Calcd.*: C, 54.86; H, 7.36; N, 8.53;
Found: C, 54.76; H, 7.69; N, 8.24.

L-Seryl-glycine ethyl ester. HCl (H-L-Ser-Gly-OEt.HCl, XV). 1.2 g (4 mmol) N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-seryl-glycine ethyl ester was dissolved in 6 ml hot ethanol and treated with ethanolic hydrogenchloride (13%) till a constant pH value of 2.5—3.5 is reached. The isolated hydrochloride (0.8 g) was recrystallized from ethanol-ethyl acetate; m. p. 118—120°; $[\alpha]_D^{21}$: +20.8° (c = 2, water). Lit.[14]: m. p. 104.5—105.5° $[\alpha]_D^{22}$: +22.7° (c = 2, water).

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-seryl-glycine phenacyl ester (AE-L-Ser-Gly-OPAc, XVI). The dipeptide was prepared according to the description at XII. Yield, 55%; m. p, 139—140°(ethanol); $[\alpha]_D^{22}$: +189° (c = 1, methanol).

Anal. for $C_{19}H_{24}N_2O_7$ (392.4) *Calcd.* : C, 58.15; H, 6.16; N, 7.14;
Found : C, 57.80; H, 6.78; N, 6.70.

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-D-seryl-L-alanine phenacyl ester (AE-D-Ser-L-Ala-OPAc, XVII). The synthesis was performed as described under XII. Starting fromN-(1-ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-D-serine dicyclohexylammonium salt (10 mmol) and L-alanine phenacyl ester hydrobromide, yield, 50%. Recrystallized twice from ethylacetate-ether respectively; m. p. 155—156°; $[\alpha]_D^{21}$: —252.5° (c = 1, methanol).

Anal. for $C_{20}H_{26}N_2O_7$ (406.4) *Calcd.* : C, 59.11; H, 6.45; N, 6.89;
Found : C, 58.74; H, 6.51; N, 7.27.

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-seryl-L-alanine phenacyl ester (AE-L-Ser-L-Ala-OPAc XVIIa). Prepared according to the description XII. Yield, 50% m. p. 143—144°; $[\alpha]_D^{22}$: +116.5° (c = 0,8, methanol).

Found : C, 59.40; H, 7.17; N, 7.13.

N-(1-Ethoxycarbonyl-propen-2-yl)-L-seryl-L-valine phenacyl ester (AE-L-Ser-L-Val-OPAc, XVIII). Yield 65%; m. p. 128—129° (acetone-light petroleum, resp. ethyl acetate); $[\alpha]_D^{22}$: +151° (c = 1, methanol).

Anal. for $C_{22}H_{30}N_2O_7$ (434.5) *Calcd.* : C, 60.81; H, 6.96; N, 6.45;
Found : C, 61.24; H, 7.58; N, 6.76.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *10*, 1613–1618 (1971)

DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES. II[*]

CHARGE TRANSFER COMPLEXES OF 1,3,7,9-TETRANITROPHENOTHIAZINE-5-OXIDE AND 1,3,7,9-TETRANITROPHENOTHIAZINE-5,5-DIOXIDE WITH BENZIDINE, α- AND β-NAPHTHYL-AMINE, N, N-DIMETHYL-*p*-PHENYLENEDIAMINE AND PIPERIDINE

M. RĂILEANU[**], C. VOLANSCHI[***], ILEANA RADULIAN[**], MARINA OLTENEANU[***] and H. CĂLDĂRARU[***]

[**]University of Craiova, Department of Organic Chemistry, Str. A.I.Cuza 31
[***]Institute of Physical Chemistry, str. Galaţi 31, Bucharest, Romania

Received February 8, 1971

A series of charge transfer complexes of TNPS and TNPD[+] were synthesized with benzidine, α-and β-naphthylamine, N, N-dimethyl-*p*-phenylenediamine and piperidine. The complexes are stable, having melting or decomposition points sufficiently high.

In a previous paper[*] we have synthesized a series of charge transfer complexes from TNPS[*] and TNPD[*] as acceptor with polynuclear hydrocarbons or nitrogen heterocycles as donors. Their remarkable stability in solid state and the use of charge transfer complexes as organic semiconductors explain further investigations in this field.

In the present paper we report the synthesis of new complexes with benzidine, α-and β-naphthylamine ,N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine and piperidine. The TNPS and TNPD react easily with these donors in alcohol, toluene, or other organic solvents on forming the complexes. From analytical data the combination ratio donor-acceptor is 2 :1 for the complex with N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine and 1 :1 for the other ones.

These complexes are crystalline with metallic reflexes and have fairly high melting or decomposition points. The complexes with piperidine are slightly soluble in water at room temperature. All these complexes give ESR signals, being paramagnetic. All complexes have a simple ESR spectrum of the singlet line type in solide state (line width 10 — 15 gauss). Some of the spectra (fig. 1) present a structure which seems to be a poor resolved h. f. splitting (K band spectra of these complexes remain unchanged).

---

[*] Previous paper: M. Răileanu, M. Olteneanu, I. Radulian, C. Volanschi, A. Turcu and H. Căldăraru, *Rev. Roumaine Chim.*, (in print).

[*] Following abbreviations are used : TNPS for 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5-oxide and TNPD for 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5,5-dioxide.

The attempts to resolve these h. f. splittings in nonpolar or polar solvents (acetonitrile, methyl alcohol, nitrobenzene, etc.) did not yield esults, the ESR signal disappearing. These complexes are completely decomposed in solutions, as shown by visible and UV spectral studies, due to an ionization process; that explains the disappearance of the ESR signals. Qualitatively, the complexes with TNPD give more intense ESR signals as those with TNPS, indicating that TNPD is a more intense acceptor (the measurements were performed in the same experimental conditions).

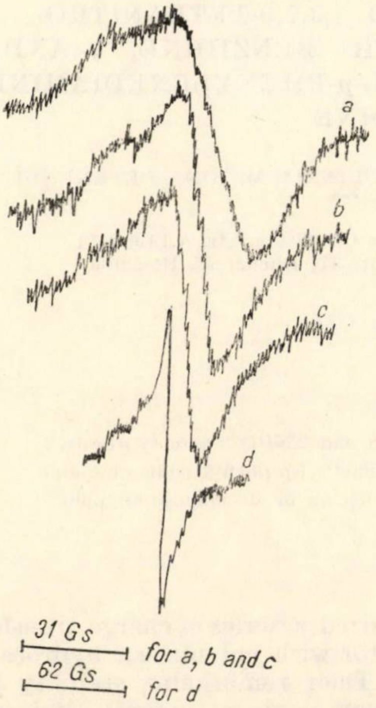


Fig. 1. a) ESR spectrum of the complex of N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine with TNPS b) ESR spectrum of the complex of N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine with TNPD. c) ESR spectrum of the complex of piperidine with TNPS. d) ESR spectrum of the complex of piperidine with TNPD.

In order to obtain information about the structure of the synthesized complexes we recorded the IR spectra of the donors, acceptors and the corresponding complexes (suspension in nujol and KBr pellets).

In the IR spectrum of benzidine complexed with TNPS one can see the shift of the ν_{N-H} band of benzidine from 3335 cm^{-1} to 3390 cm^{-1} and the disappearance of the 710 and 525 cm^{-1} skeletal bands.

The ν_{N-H} bands of the acceptor are shifted from 3210 and 3180 cm^{-1} to 3190 and 3160 cm^{-1}, respectively, and the 790 and 630 cm^{-1} skeletal bands disappear.

For the benzidine -TNPD complex there are not marked changes : the ν_{N-H} band of benzidine is shifted from 3335 cm^{-1} to 3390 cm^{-1}.

The spectrum of α-naphthylamine -TNPS complex presents the following modifications: the 3210 and 3180 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands of complexed TNPS shift to 3180 and 3160 cm^{-1}, respectively, the 1540 and 720 cm^{-1} bands disappear and the 512 cm^{-1} band is shifted to 520 cm^{-1}. For the complexed α-naphthylamine there are great changes. Thus, the 3400 and 3360 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands shift to 3500 and 3410 cm^{-1}, respectively and the 1465, 1130, 1020, 965 and 860 cm^{-1} bands disappear.

One can also notice the appearance of two new bands at 605 and 475 cm^{-1}.

Similar changes can be observed in the spectrum of α-naphthylamine -TNPD complex. Thus, for complexed TNPD the 3210 and 3180 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands shift to 3180 and 3140 cm^{-1}, respectively. It can also be observed the absence of the 1580 (δ_{N-H}), 770 and 740 cm^{-1} bands.

For complexed α-naphthylamine the 3430 and 3360 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands shift to 3500 and 3405 cm^{-1}, respectively, and the 1580 (δ_{N-H}), 1475, 1175, 1130, 1020 and 965 cm^{-1} bands disappear.

The spectrum of β-naphthylamine-TNPS complex presents also great modifications. The spectrum of the complexed acceptor changes as follows : the 3210 and 3180 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands shift to 3180 and 3120 cm^{-1}, respectively, the intensity of the 730 cm^{-1} band is low and the 1560 (δ_{N-H}) and 790 cm^{-1} bands disappear.

In the donor spectrum the 3410 and 3340 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands shift to 3500 and 3405 cm^{-1}, respectively, the 965 cm^{-1} band shifts to 945 cm^{-1} and the 1475, 1450, 1290, 1130, 1020, 640 and 620 cm^{-1} bands disappear.

More marked modifications appear in the IR spectrum of—β-naphthylamine-TNPD complex. In this case, for the acceptor, one can see the shift of the 3210 and 3180 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands to 3180 and 3120 cm^{-1}, respectively, the disappearance of the 1560 (δ_{N-H}), 1525, 1215 and 720 cm^{-1} bands and the low intensity of the 3055 and 3070 cm^{-1} bands (ν_{C-H}).

For the complexed β-naphthylamine the spectrum presents the shift of the 3410 and 3340 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands to 3500 and 3405 cm^{-1} respectively, the low intensity of the 3050 and 3070 cm^{-1} (ν_{C-H}) bands and the disappearance of the 1520, 1475, 1450, 1290, 1130, 1020, 965, 640 and 620 cm^{-1} bands.

The spectrum of the complex formed between N, N-dimethyl-*p*-phenylenediamine and TNPS presents important modifications of the bands corresponding both to donor and acceptor.

Thus, for the complexed TNPS there is a shift of the 3210 and 3180 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands to 3180 and 3120 cm^{-1}, respectively and the disappearance of the 1555, 935, 790, 770, 740, 535 and 512 cm^{-1} bands.

The spectrum of the complexed N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine presents the shift of the 3450 and 3350 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands to 3460 and 3390 cm^{-1}, respectively, the disappearance of the 2840 and 2955 cm^{-1} ($N-CH_3$) bands and the shift of the 1615 and 1275 cm^{-1} bands to 1600 and 1290 cm^{-1}, respectively.

The IR spectrum of the similar complex of N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine with TNPD also presents many changes ; for the acceptor one can observe the shift of the 3210 and 3180 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands to 3190 and 3120 cm^{-1}, respectively, and the disappearance of the 1560 (δ_{N-H}), 1355, 940, 770, 745, 652, 535 and 512 cm^{-1} bands.

In the spectrum of N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine one can observe the shift of 3430 and 3350 cm^{-1} (ν_{N-H}) bands to 3460 and 3390cm^{-1}, respectively, and the disappearance of the 2840 and 2955 cm^{-1} (ν_{N-CH_3}) bands and of the 1275, 1170, 690 and 660 cm^{-1} bands.

The great modifications of the IR spectra of all these complexes lead us to the conclusion that there is a marked charge transfer from the donor to the acceptor which influences the N—H bond length and the corresponding vibrations both in the donor and acceptor molecules. This leads to a change in the configuration of the complexed molecules which is responsible for the changes in the skeletal vibrations.

The IR spectra of piperidine-TNPS and piperidine-TNPD complexes present peculiar modifications. Thus, the spectrum of complexed TNPS presents the disappearance of 3210 cm^{-1}(ν_{N-H}) band, and the disappearance of the 1355, 1215, 935, 895 and 550 cm^{-1} bands. The spectrum of complexed piperidine is strongly modified : the 3190 cm^{-1} (ν_{N-H}) band shifts to 3215 cm^{-1} and the absorption in the 2950-2900 cm^{-1} range (skeletal vibrations and ν_{N-H}assoc.) and the 2685 cm^{-1} (ν_{N-H} assoc.). band disappear. The skeletal vibrations at 2855, 2800, 1200, 1060, 1040, 1012, 970, 865, 830 and 550 cm^{-1} disappear also.

It must be pointed out the appearance of the 1575 cm^{-1} band which can be assigned to a $\delta_{\overset{+}{N}H_2}$ vibration.

Owing to the fact that TNPD is a stronger acceptor than TNPS there are more marked modifications in the spectrum of TNPD-piperidine complex. For the complexed TNPD, the 3210 cm^{-1} (ν_{N-H}) band disappears. The 1610 and 895 cm^{-1} bands shift to 1590 and 880 cm^{-1} respectively and the 1215 and 1190 cm^{-1} bands disappear. The spectrum of piperidine is markedly changed : the 3190 cm^{-1} (ν_{N-H}) band shifts to 3220 cm^{-1}, the 2950 cm^{-1} (ν_{N-H} assoc.) band shifts to 2980 cm^{-1} and the 2735, 2685, 2600, 1450, 1060, 1040, 1012 and 970 cm^{-1} bands disappear. It must be also pointed to the appearance of the 2780 ($\nu_{\overset{+}{N}H_2}$) 1575 and 790 cm^{-1} ($\delta_{\overset{+}{N}H_2}$) bands.

This behaviour leads to the conclusion that the last two compounds are salts. Indeed, the piperidine, being a strong base, can extract a proton from the TNPS and TNPD with salt forming. The salt structure of the reaction products results from the IR spectra (the ν_{N-H} bands disappearance from the acceptors, the $\nu_{\overset{+}{N}H_2}$ and $\delta_{\overset{+}{N}H_2}$ bands appearance, by the donor, the appearance and disappearance of numerous skeletal bands) as well as from the fact that these products are soluble in water even at room temperature.

The literature states that the picric acid, too, forms a salt in the reaction with piperidine and a complex with carbazole, because the carbazole is a much weaker base in comparison with piperidine. [1,2]

The fact that the products obtained in the reaction of piperidine with TNPS and TNPD present ESR signals (see fig. 1c and 1d) in solide state can be a clue as to the parallel existence in this case, of the salt structure with the complex one.

---

[1] E. Hertel, *Liebigs Ann. Chem.*, **451**, 179 (1926).

[2] G. Briegleb and H. Delle, *Z. Elektrochem.*, **64**, 347 (1960).

EXPERIMENTAL

1) *The complex of TNPS with benzidine.* 1 g of TNPS in suspension in 30 ml methyl alcohol in mixed with a solution of 2 g benzidine in the necessary amount of methyl alcohol. The mixture is boiled obtaining a precipitate as green-black crystal needles. By filtering the precipitate is washed with alcohol and 1.4 g of complex with decomposition point 185° will result.

$C_{24}H_{17}N_7O_9S$ *Calcd.* : C, 49.74 ; H, 2.93 ; N, 16.93 ;

Found : C, 49.49 ; H, 2.59 ; N, 16.94.

2) *The complex of benzidine with TNPD.* 0.5 g of TNPD is treated in the above conditions with 3 g of benzidine. It results 0.55 g of complex as black-greenish crystals without any net melting point.

$C_{24}H_{17}N_7O_{10}S$ *Calcd.* : N, 16.47 ;

Found : N, 16.42.

3) *The complex of α-naphthylamine with TNPS.* 1 g of TNPS in suspension in 20 ml toluene is added to a hot solution of 2 g of α-naphthylamine in 15 ml toluene and the mixture is boiled. By cooling one obtains blue-black needle-like crystals. After some hours the precipitate is filtered and washed with toluene for removing the α-naphthylamine and dried at room temperature ; the result is 0.9 g of complex with a melting point at 176° (with slight decomposition).

$C_{22}H_{14}N_6O_9S$ *Calcd.* : C, 49.07 ; H, 2.64 ; N, 15.62 ;

Found. : C, 48.78 ; H, 2.70 ; N, 15.35.

4) *The complex of α-naphthylamine with TNPD.* A suspension of 0.4 g of TNPD in 60 ml toluene is added to a solution of 2 g α-naphthylamine in 20 ml of hot toluene. After boiling for 10 minutes the hot solution is filtered and after 48 hours, coffee-black needle-like crystals, separate.

This precipitate is filtered, washed with toluene and dried at room temperature.

$C_{22}H_{14}N_6O_{10}S$ *Calcd.* : N, 15.16 ;

Found : N, 15.41.

5) *The complex β-naphthylamine with TNPS.* A suspension of 1 g TNPS in 20 ml toluene is added to a hot solution of 2 g β-naphthylamine in 50 ml toluene and the mixture is boiled. By cooling, after some hours, coffee-coloured needle -like crystals separate which are filtered, washed with toluene and dried at room temperature the result is 1.2 g of complex which shrinks with slight decomposition at 225°.

$C_{22}H_{14}N_6O_9S$ *Calcd.* : C, 49.07 ; H, 2.64 ; N, 15.62 ;

Found : C, 48.60 ; H, 2.47 ; N, 15.77.

6) *The complex of β-naphthylamine with TNPD.* A suspension of 0.5 g TNPD in 20 ml toluene is added to a hot solution of 1.5 g β-naphthylamine in 55 ml toluene and the mixture is refluxed for 10 minutes. The hot solution is filtered and after some hours needle-like cherry-red crystals separate which are filtered, washed with toluene and dried at room temperature. One obtains 0.3 g of complex which shrinks (without decomposing) at 225—230°.

$C_{22}H_{14}N_6O_{10}S$ *Calcd.*: C, 47.67; H, 2.54; N, 15.16;

Found: C, 48.01; H, 2.35; N, 15.10.

7) *The complex of N,N-dimethyl-p-phenylenediamine with TNPS.* A solution of 2 g of N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine is added to a suspension of 1 g TNPS in 40 ml hot toluene and the mixture is boiled. The hot solution is filtered and after some hours, green-black needle-like crystals separate, which are filtered, washed with toluene and dried 90°. The result is 0.15 g of complex which presents a net decomposition in tube at 137°. The combination ratio donor-acceptor is 2 : 1.

$C_{28}H_{29}N_9O_9S$ *Calcd.*: C, 50.38; H, 4.38; N, 18.88;

Found: C, 50.70; H, 4.56; N, 19.02.

8) *The complex of N,N-dimethyl-p-phenylenediamine with TNPD.* A solution of 2 g N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine in 20 ml of toluene is added to a hot suspension of 0.5 g TNPD in 40 ml toluene, the mixture is boiled and the hot solution is filtered. After some hours green-black needle-like crystals separate. The complex is filtered, washed with toluene and dried at 90°. The result is 0.25 g of complex which presents a net decomposition at 135° in tube. The combination ratio donor-acceptor is 2 : 1.

$C_{28}H_{29}N_9O_{10}S$ *Calcd.*: C, 49.18; H, 4.28; N, 18.45;

Found: C, 49.59; H, 4.35; N, 18.06.

9) *The complex of piperidine with TNPS.* To a solution of 0.3 ml piperidine in 10 ml methanol 0.5 g of TNPS is added, in small portions and under continuous stirring. This solves until the last amounts when orange sheets appear as precipitate. The mixture is boiled for 15 minutes. After some hours an abundent precipitate is obtained which is filtered, washed with water and dried. The complex is slightly soluble in water. It results 0.5 g of a reddish-orange complex with a net decomposition point at 202°.

$C_{17}H_{16}N_6O_9S$ *Calcd.*: C, 42.50; H, 3.36;

Found: C, 42.26; H, 3.44.

10) *The complex of piperidine with TNPD.* The procedure is similar to 9) with 0.5 g of TNPD. It results 0.5 g of a red-violet complex. The complex presents a net decomposition point at 197°.

$C_{17}H_{16}N_6O_{10}S$ *Calcd.*: C, 41.10; H, 3.26;

Found: C, 41.45; H, 3.23.

The IR spectra were recorded with a Karl Zeiss Jena UR 10 spectrophotometer. The absorption spectra were recorded with a Beckman DK2 spectrophotometer. The ESR spectra were carried out with a JEOL-3B spectrometer in the X-band with a modulation of 100 kHz. Samples were measured in powder form using Fremy, salt as a field marker.

H. HÖVER, *Problems in Organic Reaction Mechanisms*, Wiley-Interscience, London, 1970, 468 pp.

The first collection exclusively dedicated to problems encountered when studying organic reaction mechanisms is a very valuable addition to the chemical literature. Written in English, its users will certainly be more numerous than if it would have been written in German.

The book consists essentially of two parts : statements of the problems (55 pages) and the discussion of the problems (the remaining 400 pages). The 200 problems are divided into 10 chapters : additions (40 problems), cycloadditions (31), valence isomerizations (6), β-eliminations (16), fragmentations (7), aliphatic substitution (66), aromatic substitutions (6), radical reactions (6), photochemistry (6), and miscellaneous reactions (10 problems). Most problems are formulated indicating the structure of the starting material, the reaction conditions, and the molecular formula(s) of the reaction product(s) ; in some cases further indications concerning the yield or spectra of the product help the student in elucidating the structure of the product. This is not the main task, however. A detailed picture of the intervening stages relating the starting material to the product(s), as well as the rationalization of the path chosen by the reaction is the objective,* and it is by no means an easy task for some of the problems.

The solutions are accompanied by extensive discussions and by copious literature references. Compared to a textbook of organic reaction mechanisms, the problems make the topic much more lively and interesting, especially as they help to familiarize the reader with the excitement of reconciling imagination with facts, and to make it plain that notwithstanding some speculative character of such problems, when various techniques (isolation, cross-over, isotopes, stereochemistry, spectroscopic identification of transient species, kinetics, theoretical chemistry) are additionally employed, certainty is approached.

It is particularly gratifying to note that three problems (A-3, A-39 and A-40) and several literature references (pages 181, 236) originate in Romanian research papers.

Formulas are very carefully drawn and the printing conditions are excellent.

Some suggestions for future editions would be to expand the chapter on valence isomerizations (possibly by including problems C-30 and C-31 from the chapter on cycloadditions) and to correct a few minor misprints (the minus sign in $C_6H_5-\overset{\ominus}{C}H-N_2^{\oplus}$ on p. 55, ref. 16 on p. 387, mention of the correct structure for the dimer of triphenylmethyl on p. 388, insertion of CO into all formulas of ethyl propiolate on p. 437—8).

The inspired selection of the problems presented and the high level of the discussions, which make this book pleasant reading, attractive and instructive at the same time, make this book very valuable both for students and for instructors.

A. T. Balaban

---

* "Proposing and justifying reaction mechanisms should be considered as the principal exercises".

KLAUS HABERER, *Radionuklide in Wasser* (Radionuclides in water) Karl Thiemig KG, München (Thiemig Taschenbücher Band 17) XV + 301 p.

Dr. Haberer's book besides giving a clear and easily digestible description of the scientific problems connected to the presence of radionuclides in water, also offers a large documentation on the pollution danger of environment through anthropogenous influences. Without exaggerating the actual danger of radioactive contamination of terrestrial water reserves, the necessity of preventing such a risk is pointed out, taking into account the fast development of nuclear energetics and the increasing use of radioisotopes.

Dr. Haberer who has studied in West Germany and has worked in a laboratory of the U. S. Commission for Atomic Energy in New York, gives here a satisfactory synthesis of the present stage of this issue.

In the introduction we are acquainted with the difference in radioactive pollution of waters before and after the appearance of modern nuclear techniques.

Chapter 2 is devoted to the properties of radioactive substances, and their action on humans, giving in a shortened form the present knowledge on radioactivity ionizing radiations, their interaction with matter, including their biological effects, after which some norms about the limitation of the inner contamination risk through the use of radioactive waters is briefly presented.

Chapter 3 deals with a vast documentary material on the measurements of radioactive substances in water. The subject is dealt with very thoroughly, and a survey of all phases of measurement, supervision and interpretation is to be found here. Methods and devices for these means are described and nomograms are given. The bibliography is very complete and useful.

In chapters 4 and 5 we find an account showing a great deal of research on the presence and dynamics of radioactive substances in continental waters. Besides the natural radioactivity of water-sources, essentially connected to the terrestrial and aerial radioactivity, the problem of the fallout is also examined. Fission fragments are studied in detail as a by-product of nuclear energetics based on fission, as well as liquid waste originated by the use of radioisotopes.

The interaction of radioisotopes in water with the soil, is another interesting problem of radioactive substances dynamics, both from the theoretical and from the practical point of view. The behaviour of radioactive substances in rivers, lakes and seas, as well as phenomena of dilution, diffusion, sedimentation, ionic exchange etc. are also examined in detail. Chapter 5 ends with a discussion on hydrology.

Chapter 6 reviews the different ways and means of processing liquid waste. A rich bibliography allows further research for those interested.

The last chapter deals with the use of radioisotopes for the study of water courses and underground water sheets, and all actually available methods for the detection of leakages, un-tightnesses, as well as the control of technological processes. Radio-carbon and different methods of water analysis for the determination of the age of water are also mentioned.

The book is extremely useful, and even necessary, for all who are professionally engaged in activities connected with the pollution of environment and with providing pure fresh water for human use.

D. Hurmuzescu

P. DIEHL, E. FLUCK and R. KOSFELD, *N. M. R. Basic principles and progress.* Vol. 4. *Natural and synthetic high polymers,* Springer Verlag — Berlin — Heidelberg — New York 1971, 309 p.

The book contains the main papers read at the 7th conference on N.M.R. spectroscopy held at Aachen, West Germany, 13—17 April 1970.

N.M.R. spectroscopy has evolved so tremendously in the last two decades, and so much has been written about it that a general survey of the subject comes in very handy.

This volume deals chiefly with the contribution of N.M.R. to a deeper knowledge. of the chemistry, and especially to the structure of natural and synthetic high polymers. N.M.R. offers the possibility of a rapid information about the microstructure, mobility and interaction type among the macromolecules giving us their physical and chemical characteristics, the comportment of different materials and their practical use.

We can divide this volume into three parts :

1) A N.M.R. study of synthetic polymers and copolymers in a liquid stage ; 6 lectures delivered by F. A. Bovey (N.M.R. applied to polypropene and vinyl polychride), H. J. Cantow (N.M.R. applied to poly -α-methyl styrene and its copolymers), E. Klesper and coworkers (methyl methacrylate — methacrylic acid), H. J. Harwood (synthesis of aromatic polymers), A. Zamballi (homopolymers and propene copolymers), Pham Q. T. (acrylonitryle methyl metacrylate copolymer).

2) A N.M.R. study of natural polymers on cellulose and proteins.

E. Forslind studies the interaction between cellulose and water, with all its practical implications, H.A.O. Hill the N.M.R. spectra of protein in solution, with special attention paid to aromatic cycles.

3) In the third part of the volume we read about the N.M.R. of high polymers in solid stage.

R. Kosfeld and V. V. Mylins analyse theoretically the N.M.R. spectroscopy of the solid phase in general, and W. P. Slichter, the molecular movements in the solid phase, while K. Bergman deals with the N.M.R. study of molecular mobility in amorphous as well as in crystalline polymers. Finally T. M. Connor exmines the magnetic relaxation in polymers, especially the "rotating frame method".

We have thus a fairly complete survey of the use of N.M.R. in the study of polymers, very up to date and with practical implications.

D. Hurmuzescu

ORSZÁGOS MŰSZAKI
DOKUMENTÁCIÓS
188

NOTE FOUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracé, à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1972 ILB 1 81

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

I. ZUGRĂVESCU et L. STOICESCU-CRIVETZ, **Polimerii hetero-ciclici** (Polymères hétérocycliques), 1971, 190 p., 9,50 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compușilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. V. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 30 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei, IIe vol., 1265, 1962 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEȚIE et V. MICUȘAN, **Analiza imunochimică. Teorie și practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari și virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

I.P.I. – c. 2759

43 436

Lei 25.–

F 1103

09

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

REFERALVA

TOME 16
N° 11
Novembre 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

16, *11*, 1623 – 1800 (1971), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef:

ILIE G. MURGULESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints:

A. T. BALABAN et V. EM. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction:

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; Pr G. OSTROGOVICH, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, I. D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à Întreprinderea de comerț exterior — LIBRI, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction:

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest, Roumanie

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT * 1883 *

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 16, N° 11 Novembre 1971

Page

I. G. MURGULESCU and D. OANCEA, The structure and nucleophilic reactivities of sodium alkoxides 1625–1634

RODICA VÎLCU and ZOICA CENUŞE, Vapour-liquid equilibrium still . . . 1635–1645

Ю. В. КОКУНОВ и Е.И. СЕГАЛ, Термическое разложение комплексов неодима и эрбия с 1,10— фенантролином и 2,2′ — дипиридилом 1647–1650

V. MINCU et E. SEGAL, Propriétés magnétiques des combinaisons complexes des halogénures de métaux bivalents avec des composés pyridiniques. II. Les dérivés $MnPy_nCl_2$ et $CuPy_n Cl_2$ 1651–1654

D. CISMARU, E. SEGAL and SANDA FĂTU, Study on the chemisorptive properties of thin metallic layers by means of electrical resistance and thermoelectric power variation. I. Silver-oxygen system 1655–1671

SANDA FĂTU, Study on the chemisorptive properties of thin metallic layers by means of electrical resistance and thermoelectric power variation. II. Copper-oxygen system 1673–1681

D. CISMARU, E. SEGAL and SANDA FĂTU, Study on the chemisorptive properties of thin metallic layers by means of electrical resistance and thermoelectric power variation. III. Copper-carbon monoxide system 1683–1688

D. GEANĂ and I. C. RĂDUCANU, The kinetics of consecutive electrochemical reactions involving the adsorption of an intermediate 1689–1701

MIHAELA CONSTANTINESCU and E. SEGAL, Hydrogen photosorption on thin zinc oxide films . . . . 1703–1709 R

RALUCA RIPAN and V. CORDIŞ, Photokolorimetrische Untersuchung der Bildung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions . . . . 1711–1716 R

RALUCA RIPAN, V. CORDIŞ und A. BOTAR, Papierelektrophoretische Untersuchung der Bildung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions 1717–1721

RALUCA RIPAN und V. CORDIŞ, Untersuchung der thermischen Stabilität der Salze des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions 1723–1729

Z. FINTA, J. ZSAKÓ and CS. VÁRHELYI, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes. XXXVIII. Aquation kinetics of the hydrogen-dinitro-bis-nyoximato-cobalt(III) complex acid 1731–1736

Z. GROPŞIANU, D. KOHN und A. IOVI, Relative Wärmeübergangszahlen beim Sieden von Lösungen 1737–1741

A. IOVI und C. HAIDUC, Löslichkeitsgleichgewichte in dem Fünfstoffsystem PO_4^{3-}, Cl^- || K^+, NH_4^+, H^+-Lösungsmittel. I. Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeitsgleichgewichte im gegenseitigen $H_2PO_4^-$, Cl^- || K^+, NH_4^+–H_2O-Vierstoffsystem 1743–1747

EUGENIA PERŢE et CONST. GH. MACAROVICI, Combinaisons complexes avec des hydroxyacides. XIX. Etude potentiométrique et conductométrique du système In (III)-acide D-saccharique et saccharate de potassium 1749–1757

CONST. GH. MACAROVICI und G. SCHMIDT, Über Zirkonium-Kobalt-Doppeloxide 1759–1768

CANDIN LITEANU and ANA UNGUREANU, Chromatographic behaviour of metal ions on paper treated with phosphoric esters. II. The reversed-phase chromatography of the ions $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_6]^{2-}$ and $[PdCl_4]^{2-}$ on paper treated with triallylphosphate 1769–1773

ANIŞOARA BOLD et SIMON FIŞEL, Sels acides du Zn (II) et du Cd (II) avec des acides gras supérieurs 1775–1782

MARGARETA AVRAM, L. ENESCU, I. G. DINULESCU, F. CHIRALEU and COSTIN D. NENITZESCU, Investigation in the cyclobutane series. XXXI. 3.4-Benzotricyclo $[4.1.1,0^{2,5}]$ oct-3-ene derivatives 1783–1788

ARIADNA SAUCIUC, IOAN DRUŢĂ and MAGDA PETROVANU, Phthalazinium ylids. V. On the inactivation of the phthalazinium-dibenzoylmethylid 1789–1797

COMPTES RENDUS 1799–1800

Rev. Roumaine Chim. 16, *11*, p. 1623–1800 (1971), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie **16**, *11*, 1625–1634 (1971)

THE STRUCTURE AND NUCLEOPHILIC REACTIVITIES OF SODIUM ALKOXIDES

I. G. MURGULESCU and D. OANCEA

Faculty of Chemistry of the Bucharest University,
Physical Chemistry Department, Bd. Republicii 13, Bucharest, Romania

Received June 11, 1971

Nucleophilic reactivities of sodium alkoxides resulted from primary, secondary and tertiary alcohols are discussed in terms of the relative contributions of inductive and steric effects. The solvent effect is also discussed.

A comparison of the nucleophilic reactivities of different sodium alkoxides, RO^-, towards a common substrate can be made following the changes in the rate constant when the structure of *R* changes. In a further study, activation parameters of the considered reactions should be correlated with the structure of *R*.

We may say that the nucleophilic reactivity of an alkoxide increases when the negative charge density on the oxygen atom increases, and decreases when the shielding of the oxygen atom by the neighbouring groups becomes more important. Passing from a primary to a tertiary alkoxide, accumulation of electron repelling alkyl groups will, on the one hand, lead to an increase in the negative charge on oxygen, and, on the other hand, to a gradual shielding of the nucleophilic center. This shielding might alter not only the frequency factor, but also the activation energy because of the repulsive forces which can occur between unbonded atoms at the reaction site.

A comparative study of the nucleophilic reactivities of sodium alkoxides whose structure changes might provide some information regarding the relative magnitude of these effects.

Such a study, where all the other effects which can affect the activation parameters might be eliminated, or at least, kept constant, is uncommonly difficult. This is mainly due to the very low solubility of alkoxides in aprotic solvents. At the same time, the utilization of a protic solvent (e.g. an alcohol) would lead to a partial conversion of the alkoxide into the conjugate base of the solvent.[1,2] In order to overcome these dif-

---

[1] B. D. England, *Chem. and Ind.*, **1954**, 1145.
[2] J. W. Baker and A. J. Neale, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3225.

ficulties two methods have been proposed. Bender and Glasson [3] have determined the ratio of the equilibrium concentrations for two nucleophiles RO^- and $R'O^-$ in water-alcohol mixtures, and the proportion of the products resulted from the reactions with a common substrate. By extrapolating the results at 100% water, they have found the following order of the nucleophilic reactivities : $HO^- : CH_3O^- : C_2H_5O^- = 1 : 1.59 : 4.117$. On the other hand, Alet and England [4] have studied the nucleophilic reactivities of the same anions towards a common substrate in different dioxane-hydroxilic solvent mixtures, and by extrapolating the results at 100% dioxane they have found the same order of the reactivities : $HO^- : CH_3O^- : C_2H_5O^- = 1 : 3.0 : 4.7$.

However, there are some factors which restrict the validity of such methods. Thus, when low polarity solvents are used (e.g. dioxane), allowance must be made for the changes of the ionic species which can exist not only as "free" ions, but mainly as ion pairs or just as higher units. Bains [5] has found that tert — BuOLi and EtOLi are present under tetrameric and hexameric form in benzene and cyclohexane, respectively, and iso PrOLi is undecameric in cyclohexane. At the same time, in binary solvent mixtures specific solvation occurs [6] in the presence of the ions and this cannot be easily examined from the kinetic point of view.

In order to avoid these difficulties, the present paper deals with the comparison of the nucleophilic reactivities of different sodium alkoxides, on the basis of the kinetic data referring to the reaction between each alkoxide and a common substrate, even in a solution of parent alcohol. Primary (with linear and branched chains), secondary and tertiary alkoxides have been studied. As common substrate benzyl chloride was chosen because of its adequate reactivity towards sodium alkoxides allowing kinetic measurement to be carried out conveniently. This choice also precludes the elimination reactions, and, at the same time, the assistance of SN 1 reactions becomes negligible small, since the polarity of the alcohols used as solvents is not quite high.

The data regarding the alkoxides resulted from unbranched primary alcohols have been taken from a previous paper. [7]

Some data on sodium butoxides, available in literature, [8] have been again determined in the temperature range needed for our discussion.

EXPERIMENTAL

Riedel benzyl chloride was redistilled under low pressure and was kept in a brown vessel. All the alcohols were of analytical reagent grade. They were dried by using molecular sieves (4 Å) and then distilled. The residual water content was determined by Karl Fischer method, and was found to be less than 0.01 %. Sodium alkoxides were prepared by dissolving metallic sodium in the appropriate alcohols under inert gas atmosphere.[7] Alkoxide solutions were standardized against 0.05 N salicylic acid in isopropyl alcohol in the presence of bromothymole blue. All kinetic runs were performed by titrating unreacted alkoxide. Sealed tube method and a method previously reported[9] were used. For each kinetic run, about 8 measurements were performed, up to a conversion of 80%. Within a kinetic run the standard deviation was smaller than 4%. At each working temperature three kinetic runs were performed. In this case the standard deviation was smaller than 2%. The standard deviation in the evaluation of the activation energy was about 500 cal mol^{-1}. Because of low solubility of NaCl in the alcohols, it precipitates during the reaction.

---

[3] M. L. Bender and W. A. Glasson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1590 (1959).

[4] Miss I. R. Alet and B. D. England, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5259.

[5] M. S. Bains, *Canad. J. Chem.*, **42**, 945 (1964).

[6] J. Padova, *J. Phys. Chem.*, **72**, 796 (1968).

[7] I. G. Murgulescu, D. Oancea and G. Mincu, *Rev. Roumanie Chim.*, **14**, 3 (1969).

[8] Fl. Bărbulescu and M. Ioniță, *Anal. Sti. Univ. București, Chimie*, **35**, 19 (1962).

As for a comparison of the alkoxide reactivities, the rate constants in isodielectric media were necessary, the dielectric constants of the alcohols were measured at different temperatures by usual methods.[7]

The concentrations of the reactants were about 0.05 M or lower.

RESULTS

The reactions between alkali alkoxides and benzyl chloride proceed through a SN 2 mechanism resulted from the nucleophilic attack of the alkoxide ion on the saturated carbon of benzyl chloride.[7] All kinetic data are consistent with this mechanism. The mean values of the rate constants at different working temperatures are listed in table 1. The log k_2 versus $1/T$ plot is a straight line for all investigated systems (fig. 1). Within the working temperature range, the activation energies did not show any variation (within experimental errors). The activation parameters were evaluated by the least square method using the data from table 1. The results are given in table 2.

Table 1

Rate constants of the reaction $RO^- + PhCH_2Cl \rightarrow$ Prod, at different temperatures (cm^3 mol^{-1} sec^{-1})

R \ T	40	50	60	70	80	90
n $C_3H_7^*$	—	0.530	1.31	2.96	6.39	—
n C_4H_9	—	0.460	1.02	2.33	4.96	10.0
n $C_5H_{11}^*$	—	0.350	0.830	1.77	3.65	7.43
n $C_6H_{13}^*$	—	0 270	0.620	1.33	2.77	5.67
sec C_3H_7	0.149	0.334	0.662	1.43	2.55	—
sec C_4H_9	0.110	0.229	0.458	0.845	1.60	2.72
iso C_4H_9	—	—	0.907	1.89	3.92	7.35
iso C_5H_{11}	—	—	0.697	1.54	3.35	6.60
tert C_4H_9	—	0.132	0.250	0.523	0.910	—

* Ref. 7

The dielectric constants measured for all alcohols used as solvents are recorded in table 3. Except for tertbutyl alcohol, the log *D versus T* plot is a straight line within the 25—80° temperature range. The parameters of the eq.:

$$D = c\ e^{-LT} \qquad (1)$$

---

[9] I. G. Murgulescu and D. Oancea, *Rev. Roumanie Chim.*, **15**, 299 (1970).

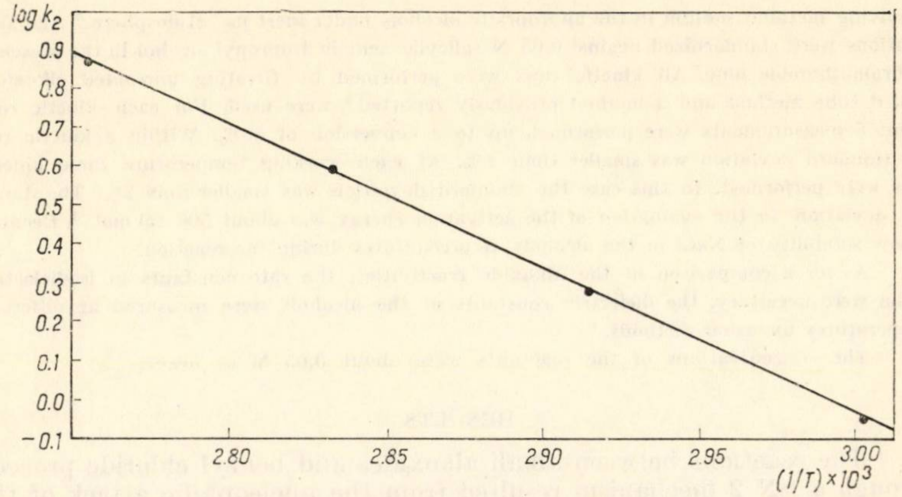


Fig. 1. — Temperature dependence of the rate constant for the reaction between sodium isopentoxide and benzyl chloride.

Table 2

Activation parameters of the reaction
$RO^- + PhCH_2Cl \rightarrow Prod$

R	E_A(kcal mol^{-1})	log *A**
n C_3H_7	18.870	12.498
n C_4H_9	18.050	11.866
n C_5H_{11}	17.700	11.531
n C_6H_{13}	17.690	11.399
sec C_3H_7	15.650	10.108
sec C_4H_9	14.540	9.195
iso C_4H_9	16.800	10.988
iso C_5H_{11}	18.040	11.686
tert C_4H_9	14.870	9.175

*A is given in cm^3 mol^{-1} sec^{-1}

which describes this dependence are given in table 3. As it can be seen from this table, the dielectric constants calculated by means of eq. 1 agree well with the measured values.

Table 3

Dielectric constants of the alcohols at different temperatures

T°*C*		25	30	40	50	60	70	80	$L \times 10^3$	$C \times 10^{-2}$
sec C_3	exp	19.00	18.14	16.75	15.33	14.00	12.75	—	8.75	2.57
	calc	19.01	18.20	16.67	15.28	14.00	12.83	—		
sec C_4	exp	16.12	15.25	13.75	12.50	11.12	10.00	9.00	10.63	3.85
	calc	16.14	15.32	13.77	12.39	11.14	10.00	8.99		
iso C_4	exp	17.25	16.50	15.25	14.00	12.85	11.75	10.75	8.54	2.20
	calc	17.26	16.56	15.21	13.93	12.80	11.75	10.79		
iso C_5	exp	14.88	14.18	13.00	11.88	10.75	9.85	8.85	9.30	2.39
	calc	15.00	14.29	13.04	11.89	10.82	9.86	8.99		
tert C_4	exp	12.12	11.20	9.60	8.35	7.50	6.75	6.25	—	—

DISCUSSIONS

Since the reactivity of a nucleophile is defined by the rate constant of the reaction between this nucleophile and a certain substrate, [10] the first step in the interpretation of the results should be an analysis of the rate constants for different alkoxides at the same temperature.

It can be seen that at the same temperature, in the series of alkoxides coming from primary unbranched alcohols, the rate constants decrease as the hydrocarbonate chain increases. The same is true for alkoxides originating in primary branched alcohols as well as in secondary alkoxides.

From such an analysis it can be concluded that in each class of alkoxides the reactivities would be determined only by the size of the hydrocarbonate chain. However, if we attempt to compare the reactivities of alkoxides belonging to different classes, this explanation is no longer satisfactory. That is why we considered it more useful to discuss the alkoxide reactivities in connection with the activation parameters of the investigated reactions.

From the results given in table 2 it results that in the class of primary unbranched alkoxides the activation energies decrease with the hydrocarbonate chain. At the same time, the pre-exponential factors decrease, too. It seems that this last factor is preponderant. Admitting that the collision number is only slightly affected when the solvent changes, [11] it can be concluded that the decreasing in the preexponential factor can be related to the reduction of the probability factor.

For secondary and tertiary alkoxides the activation energy decreases appreciably. However, this decrease which would lead to a greater reactivity of the alkoxides is counterbalanced by an equally important decrease in the pre -exponential factors.

The alkoxides resulted from the primary branched alcohols have an intermediate behaviour.

The changes in pre-exponential factors may be, to a certain extent, easily understood. Thus, when the alkoxide molecule becomes larger and the oxygen atom more shielded by the neighbouring groups (as for secondary and tertiary alkoxides) the probability of an effective collision decreases, leading to a gradual decrease in the pre-exponential factors.

Comparatively, an interpretation of the changes in the activation energy is a more difficult problem since, in this case, we must take into account several different factors which can contribute in defining the activation energy.

Numerous studies dealing with the bimolecular reactions in solutions have pointed to the presence of four different factors which can contribute to the energy of activation, [12] namely : 1) the stretching of bonds in the reacting molecules and the incipient formation of new bonds ; 2) repulsion between unbonded atoms on close approach ; 3) electrostatic interactions between the reactant molecules ; 4) reorganization of solvent molecules, first, to allow the reactant molecules to come together, and then, to form the solvated transition state. In this study the changes brought about by the charge density on the oxygen atom which is generally dependent upon the neighbouring alkyl groups, [13] are also to be taken into account.

---

[10] J. O. Edwards and R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 16 (1962).

[11] E. A. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", 2 nd ed., Pergamon Press, 1961, ch. 24.

[12] E. F. Caldin, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3345.

An analysis of the activation energies given in table 2 must rely on the evaluation of the relative contribution of these factors which, in a first approximation, are assumed to be independent of each other and additive.

As for all the reactions :

$$PhCH_2Cl + RO^- \rightarrow PhCH_2OR + Cl^- \tag{2}$$

only the C—Cl bond is broken and only the C—O bond is formed it can be assumed that the energy of breaking and forming of bonds has a constant contribution to each alkoxide. However, this assumption is only an approximation, since the strength of the C—O bond is some what dependent on the *R* structure., the deviations being not likely to exceed the experimental errors.

Then there remain only four factors to be discussed. A simple manner to solve this problem is to evaluate the contribution of electrostatic interactions by using the existing theories which describe the solvent effects on the ion-dipole reactions, and to consider the deviations as being due to the other factors. The classical theories of the solvent effects on the ion-dipole reactions [14] showed that the plot log k_2 against $1/D$ should be a straight line.

Such a behaviour was found for the reactions between benzyl chloride and unbranched primary alkoxides. [7]

If log k_2 is plotted versus $1/D$, as in fig. 2, only the points representing unbranched primary alkoxides lay on a straight line. So long as the electrostatic theory is valid, the change of the solvent is not entirely responsible for the whole variation of the rate constants.

The deviations from the line corresponding to the unbranched primary alkoxides arise probably from the contribution of the steric, inductive and repulsive effects. None of these effects can separately explain the recorded deviations.

The reorganization of the solvent molecules during these reactions seems to be less evident. However, an examination of the plot log k_2 against $1/T$ can give some information about this process. Thus, in order to explain the solvent effect on the reactions between ions and molecules, one found the electrostatic theory to lead to the following equation [15] :

$$\log k_2 = \log k_0 + \frac{N\varepsilon^2}{2RTD}\left(\frac{1}{r_{\text{ion}}} - \frac{1}{r_{\neq}}\right) \tag{3}$$

---

[13] W. Gerrard, *J. Chim. phys.*, **61**, 73 (1964).

[14] E. S. Amis, "Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms", Academic Press, New York, 1966, Ch. 2.

[15] S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Company, New York, 1941, Ch. 8.

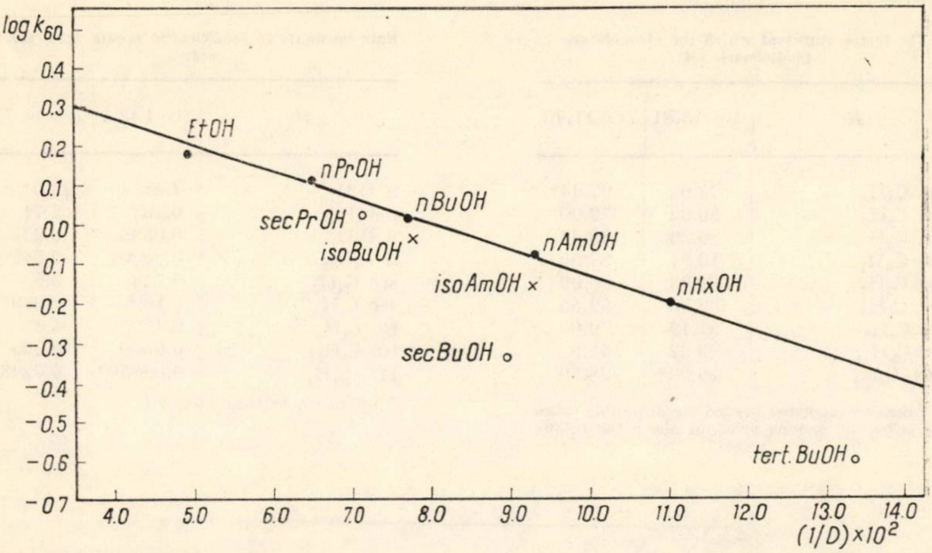


Fig. 2. — Influence of dielectric constant on the reaction rate.

which represents a straight line with a positive slope, since, as a rule, $r_{\neq} > r_{\text{ion}}$. Nevertheless, there are several cases when the slope is negative.[14] A reasonable explanation of this behaviour was given by assuming[16] that $r_{\text{ion}} > r_{\neq}$. This assumption is based on the fact that in hydroxilic solvents (in which such a behaviour was found) an ion with a localized charge is stronger solvated than the transition state whose charge is more scattered. Thus, the effective radii of the ions are greater than the corresponding effective radii of the transition states.

If these assumptions were valid, then a partial desolvation of the alkoxide ion would occur during the formation of the transition state. The required energy would be almost of the same order of magnitude as the solvating energy of this ion.

For a better understanding of the relative importance of the above contribution, the medium effect must be kept constant. Isodielectric media could be used as a first approximation. To this end, the temperatures at which the alcohols are isodielectric were calculated by eq. (1), their C and L parameters being given in table 3. Two dielectric constants were selected. The results are given in table 4.

Use has been made of Arrhenius equation and the data from table 2(E and log A) to calculate the rate constants for the isodielectric temperatures. The results are recorded in table 5. From the plots log k_2 against $1/T$, (Fig. 3) where k_2's are given in table 5, the activation parameters in isodielectric medium may be calculated. The activation parameters in isodielectric medium ($D = 11.75$) are given in table 6. From this table

---

[16] J. J. Delpuech, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 1624.

Table 4

The temperatures at which the alcohols are isodielectric (°C)

R	$D=13.81$	$D=11.75$
n C_3H_7	74.62	97.44*
n C_4H_9	50.32	72.00
n C_5H_{11}	30.20	48.86
n C_6H_{13}	10.81	29.50
sec C_3H_7	61.08	80.00
sec C_4H_9	39.86	54.85
iso C_4H_9	51.19	70.00
iso C_5H_{11}	33.32	51.82
tert C_4H_9	16.00*	28.50

* Values extrapolated beyond the accessible range (i.e. below the melting point, or above the boiling point).

Table 5

Rate constants in isodielectric media (cm^3 mol^{-} sec^{-1})

R	$D=13.81$	$D=11.75$
n C_3H_7	4.28	23.0*
n C_4H_9	0.464	2.71
n C_5H_{11}	0.0586	0.231
n C_6H_{13}	0.00601	0.0420
sec C_3H_7	0.738	2.55
sec C_4H_9	0.109	0.319
iso C_4H_9	0.457	1.89
iso C_5H_{11}	0.0660	0.355
tert C_4H_9	0.00850*	0.0248

* See foot note from table 4.

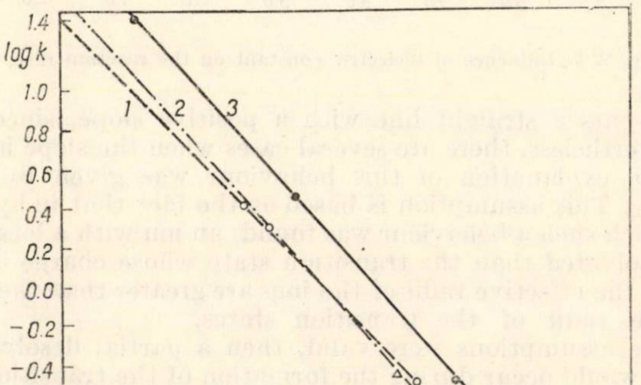


Fig. 3. — Temperature dependence of the rate constants in isodielectric media (D = 11.75) :

1, secondary alcohols ; *2*, primary branched alcohols ; *3*, primary unbranched alcohols.

it can be seen that within the experimental errors, the differences between the reactivities of branched and unbranched primary alkoxides are due to a great extent, to the medium effect. In isodielectric medium, the corresponding activation energy is almost the same. More important differences appear only between pre-exponential factors.

Table 6

Activation parameters in isodielectric media (D = 11.75)

Solvent	E'(kcal mol^{-1})	log A'
unbranched primary alcohols	20.470	13.403
branched primary alcohols	20.370	13.252
secondary alcohols	18.980	12.157

For secondary alkoxides two factors seem to compete. On the one hand, the pre-exponential factors decrease because the oxygen atom is shielded by the neighbouring groups. On the other hand, the activation energy decrease because the inductive effect of these groups produces an increase in the charge density on the oxygen atom. Since in the series of tertiary alkoxides only the data regarding tertbutoxide ion are available, we cannot discuss its behaviour according the above reasoning. However, since the dielectric constants of tert and secbutyl alcohols are close enough (see table 3), we can consider that the differences in the solvent effect for these systems are quite negligible. If we examine now the activation energy of these systems (table 2) we can conclude that, although the presence of a new alkyl group increases the charge density on the oxygen atom leading to a decrease in the activation energy, at the same time, the repulsion between unbonded atoms at the reaction site, becomes equally important leading to an increase in the activation energy. Within experimental errors, these effects are most likely balanced.

Although it has been pointed out that the reorganization of the solvent molecules might constitute an important contribution to the activation energy of these reactions, the way in which this process can modify the nucleophilic reactivities of different alkoxides has not been out clearily revealed so far. Qualitatively, this process can be discussed in connection with the concept of solvent polarity. The ability of the solvent to solvate ions increases when the dipole moment of its molecules increases, and decreases when the shielding of the dipole charges becomes more important. [17] Since the dipole moments of the alcohol molecules have almost the same values (about 1.67 D.U.) irrespective of the size and structure of the hydrocarbonate chain, [18] it can be concluded that only the extent of the charge shielding can change the solvating ability of these alcohols. It might be expected that primary alcohols should better solvate the alkoxide ions as compared to secondary and tertiary alcohols.

Although the concept of solvent polarity has not yet received a quantitative definition, numerous studies dealing with the solvent effect on the chemical reactions refer to it.

---

[17] Y. Pocker, *Progr. React. Kinetics*, **1**, 215 (1961).

[18] C. P. Smyth, "Dielectric Behaviour and Structure", McGraw-Hill Book Company, New York, 1955, p. 301.

Since there is no objective scale for the comparison of solvents from the kinetic point of view,[16] several empirical parameters of the solvent polarity have been defined.[19]

One of these, the Z function of the solvent, defined[20] as the transition energy (kcal/mol^{-1}) of the charge-transfer absorption band of 1 — ethyl-4-carbomethoxypyridinium iodide, is frequently used to correlate the solvent effects.

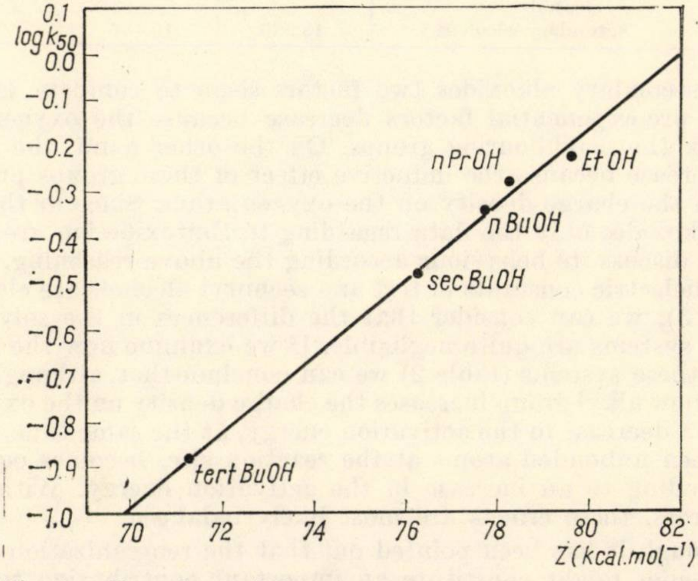


Fig. 4. — Dependence of the rate constant upon Z function of the solvent.

The log k_2 versus Z plot is shown in fig. 4. As seen there is a good linear correlation, even when alkoxides of very different structure (primary, secondary, and tertiary) are to be compared.

---

[19] A. J. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **5**, 176 (1967).

[20] E M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3253 (1958).

Revue Roumaine de Chimie, 16, 11, 1635–1645 (1971)

VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM STILL

RODICA VÎLCU and ZOICA CENUŞE

University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Chair of
Chemical Thermodynamics and Electrochemistry, Bdul. Republicii 13
Bucharest, Romania

Received May 24, 1971

The phase diagram of the system benzene-methanol azeotrope is presented according to the data of the liquid-vapour equilibrium obtained by means of a vapour-liquid equilibrium still of own construction and based on some characteristics of the Swietoslawsky type ebulliometers. The thermodynamic consistency of our data has been checked up by the Herington criterion. The activity coefficients of the components in solutions of various molar fractions have been calculated according to a Van Laar equation of the third degree.

INTRODUCTION

The interest revealed for the study of the liquid – vapour equilibrium with a view to a thermodynamic characterization of phases in the case of solutions, is accounted for by the wide applicability of experimental data to various procedures within the chemical and petrochemical industry, and to the design and operation of rectifying columns. This also explains the great amount of data stored for the vapour tensions of the solutions (especially binary solutions) as well as the steady concern to improve the results of measurements by highly qualified technique.

The experimental study of the liquid – vapour equilibrium may be carried out either by the method of single-effect vaporization, or by the circulation method. The methods of the single-effect vaporization corresponds to the development of the experimental technique at the beginning of the 20th century and it consists of the sample vaporization, followed by condensation and analysis of the condensation product. The circulation method is based on the sample distillation, separation of vapours in the liquid phase, their condensation, return of the condensation product into the apparatus and mixing with the recirculating liquid until the composition of the liquid in the apparatus and the composition of the condensed vapour phase will correspond to the equilibrium conditions. The circulation method is the most widely spread experimental method for the study of the liquid-vapour equilibrium of systems with liquid components.

The Othmer type[1–4] and Gillespie type[5–15] apparatuses have proved to be of avail within this method.

The Othmer type apparatuses, with their various variants are used only for the recirculation of the vapour phase. Despite their improvement, they still have some shortcomings : partial condensations or non-equilibrium evaporations of the liquid drops, the lack of a good homogenization of the condensation product with the liquid phase and the difficulty of an accurate measurement of the equilibrium temperature.

The Gillespie type apparatuses have removed part of these disadvantages by recirculating both phases with a Cottrell pump and enabling in this way the possibly accurate measurement of the equilibrium temperature.

The recirculation methods with dynamical character, do not lead to certain data of the thermodynamical equilibrium ; this may be however accurately characterized if suitable working conditions are chosen. Such methods will be, nervertheless, valid for practical purposes.

The statical method adopted by Scatchard and co-workers [16–17] in order to determine isothermal equilibrium, more complicated than the previous methods, is suitably applied, when calculating the thermodynamical functions of a system by means of the isothermal data of the vapour tension.

The Swietoslawsky type [18–20] ebulliometers obey constructively the recirculation principle after Cottrell and yield data of the liquid — vapour equilibrium, by measuring with high accuracy the boiling temperature of the solution. The operation in good conditions of this apparatus is related to its accurate dimensioning which ensures a constant phase flow, removes the partial condensations and ensures the uniform boiling by avoiding overheating.

Due to the advantages of such an ebulliometer, which may provide a rich set of experimental data by the variation of the physico-chemical

---

[1] D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 743 (1928).

[2] D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, **4**, 232 (1932).

[3] G. Krtum, H. J. Dreir and D. Waerner, *Chem. Ing. Tech.*, **25**, 125 (1953).

[4] I. N. Buşmakin, *Zhur. priklad. Khim.*, **32**, 812 (1959).

[5] D. T. C. Gillespie, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 575 (1946).

[6] W. B. Altsheler, E. B. Unger and P. Kolachov, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2559 (1951).

[7] G. Scatchard and L. B. Tichnor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3724 (1952).

[8] H. Otsuki and C. F. Williams, *Chem. Eng. Progr. Symp.*, **49**, 55 (1953).

[9] R. F. Fowler and G. S. Norris, *J. Appl. Chem.*, **5**, 266 (1955).

[10] H. Rock and L. Sierg, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **3**, 355 (1955).

[11] A. Rose and E. T. Williams, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 1526 (1955).

[12] V. Fried and J. Vitovek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **25**, 1642 (1960).

[13] I. Ciolan and A. Cornilescu, *Zhur. fiz. Khim.*, **36**, 1010 (1962).

[14] D. Vorak and T. Boublik, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 1249 (1963).

[15] E. Danciu, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.S.R.*, **16**, 487 (1968).

[16] G. Scatchard, G. M. Wilson and F. G. Satkuwics, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 125 (1964).

[17] G. Scatchard and F. G. Satkuwics, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 130 (1964).

[18] W. Swietoslawsky, "Ebuliometry" At The Jagellonian University Press, Krakow, 1936.

[19] W. Swietoslawsky, *Roczniki Chem.*, **9**, 608 (1958).

[20] W. Swietoslawsky, "Ebulliometric Measurements" Longmans, New York, 1945, p. 103.

parameters, we have constructed such an apparatus with some constructive improvements.

APPARATUS

The peculiarities of our apparatus may be seen in fig. 1. The apparatus consists of the boiler *a*, with the inner surface activated by the welding of some small particles (size : 0.5—1 mm) required for carrying out the formation centres of the vapours and hence by the lessening of the overheating.

The boiler has a 125 Ω heater, fed from a variable transformer.

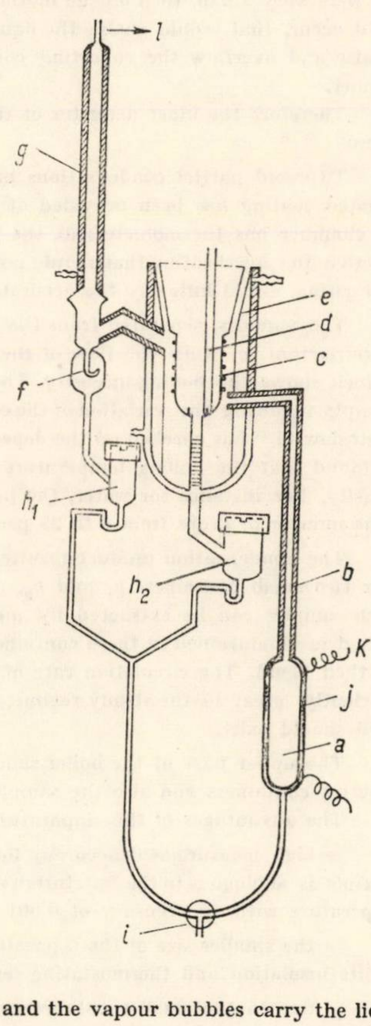


Fig. 1. — Apparatus for the data assay of the liquid-vapour equilibrium.

a—boiler; *b*—Cottrell pump; *c*—equilibrium chamber, *d*—sheath of the thermometer filed with mercury and with a resistance thermometer, closing the separation chamber by a ground stopper, at the lower end; *e*t—hermostating coating required by the overheating of the vapour space; *j*—dropper; *g*—condenser; h_1h_2—samples collecting containers; *i*—tap; *j*—heat insulation; *k*—heater; *l*—way to the water ebuliometer.

The liquid in the boiler is brought to boiling and the vapour bubbles carry the liquid particles.

The liquid-vapours mixture flows up the ascending pipe *b*, of the Cottrell pump and expands in the chamber, *c*, of the phase separation, enabling to measure the temperature, both with the inner resistance thermometer and with thermometers which might be introduced into the external mercury sheath. In this apparatus the liquid is directed to the separation chamber even prior to overheating. After the overheating, part of the liquid evaporates and therefore its temperature decreases up to the value of the steady state.

To ensure a stable flow of liquid-vapour mixing one should pay the greatest attention to the choice of the diameter and to the length of the Cottrell pipe.

If the diameter of the pipe, *b*, were great, then a partial separation of the liquid from vapours would occur and it would be impossible to ensure a stable liquid-vapour mixing flow required by the accurate operation of the apparatus. On the other hand, if the diameter of *b* were very small, then on the motion of the two-phase liquid a great hydraulic resistance would occur, that would enable the liquid from the drainage pipe of the condensation product to raise and overflow the collecting containers of the samples and even the equilibrium chamber.

Therefore the inner diameter of the pipe *b* has been chosen of 4 mm and its length of 25 cm.

To avoid partial condensations on the walls of the separation chamber, a thermally insulated coating has been provided at the outer part where the thermostated liquid flows. The chamber has thermometers at the inlets and exhausts of the recirculated fluid in order to watch the overheating that should not exceed by 1—2° the boiling temperature ; a greater overheating would influence the accurate measurement of the boiling temperature :

The vapours, separated from the liquid phase and slightly overheated are condesed in the refrigerant, *g*, while the flow of the condensation product is measured with the dropper, *f*, which shows the boiling intensity. The accurate operation regime is established by previous attempts following the variation of the condensation product function of the heating conditions. Swietoslawski [21] has checked up the dependence of the boiling temperature on its intensity and has found that the boiling temperature keeps constant within a wide range of the heating intensity. For instance for water, the boiling temperature did not change due to the change in the number of drops from 8 to 25 per minute.

The condensation product resulted from the vapour phase, in *g*, and the liquid phase, enter two small containers h_1 and h_2, provided with metallic lids with gaskets, through which samples can be extracted by means of a syringe. The liquid and the condensation product are maintained in these containers by means of S-shaped glass pipes ; the two phases will then blend. The circulation rate of the liquid phase and of the condensation product is sufficiently great in the steady regime, so that they should recirculate and that no stationary liquid should exist.

The upper part of the boiler should necessarily be below the lower level of the samples collecting containers and also the samples should be extracted as simultaneously as possible.

The advantages of this apparatus are :

— high measurement accuracy for the boiling temperature (+ 0.02) ; the measurement principle is anologous to the Swietoslawsky ebulliometers by which we had measured the boiling temperature with an accuracy of 0.001 , at a given, strictly constant pressure.

— the smaller size of the separation chamber allows the complete separation of phases and its insulation and thermostating removes the possibility of partial condensations,

— due to the small substance consumption (25 cm^3 for each assay) we may use very simple analysis methods such as refractometry,

---

[21] W. SWIETOSLAWSKY, "Lucrări practice de chimie fizică", Ed. Tehnică, Bucharest, 1958.

— the use of containers *h* allows the handy, quick and simultaneous collecting of samples of the liquid and the condensation product,

— the use of the ground thermometer sheath allows the easy introduction of the mixture under study,

— the tap, *i*, allows the exhaust, washing and drying of the liquid,

— with this apparatus the equilibrium is reached within 45 minutes; however for the sake of security one should wait 1 h — 1.30 h.

CHECK-UP

The check-up of the apparatus should be carried out with a mixture meeting the following requirements :

— the components of the mixture should be easily obtainable and purified,

— the mixture should enable an accurate analysis by a suitable analytical method,

— the relative volatility should fit a uniform assay in the domain of the molar fraction 0.20—0.80 of the liquid phase,

— the system should enable the treatment in accordance with a form of Van Laar or Margules equations of easy use,

— the difference between the boiling points of substances, used to prepare the mixture, should be of at most 15° ; a greater difference would affect the real values of the activity coefficients.

The apparatus has been checked up with the azeotropic system benezene-methanol, implying an aliphatic alcohol in a nonpolar medium and which observes the above requirements.

Substances :

— benzol kristallisierbar — *p.a.* "Merck" with 0.03% water and free of thiophene (about 0.0005%), with a refraction index of $n_D^{20} = 1.5012$ as against 1.5011 stated by literature, [22] and a b.p. of 80.16 ° as against 80.10°, [22]

— methyl alcohol "Reactivul" *p.a.* with water percentage, determined with Karl-Fischer reagent, of 0.003072% after its removal with organo-magnesium complex, [23] b.p. 64.50° as against 64.10 °, refraction index of $n_D^{25} = 1.3271$ as against 1.3276.[22]

DETERMINATIONS

The assays require the weighing of solutions of various molar fractions, in close flasks, as quick as possible. The mixture is brought to boiling and after reaching the steady state, the boiling temperature is read by means of the calibrated resistance thermometer. This is mounted in a

---

[22] G. W. C. Kaye and T. H. Saby "Tables of Physical and Chemical Constants", Longmans, London, 1956.

[23] A. Vogel "A textbook of practical organic analysis" Longmans London, 1956.

Wheatstone bridge. A precision potentiometer Pye with the scale of 1.8 V[24] is used as measuring apparatus. The temperature readings occur by means of a calibration diagram by fixed points. The vapour flow at stationary regime was, for the system benzene-methanol, of 60—70 drops/minute and has been kept constant within the whole concentration range.

After some boiling temperatures in stationary regime, samples of the condensation product and of the liquid are taken and their composition is determined by an analytical method, in our case, refractometry.

A water ebulliometer has been mounted in parallel, which is required by the determination of the system pressure.

EQUATION FOR THE PROCESSING OF EXPERIMENTAL DATA AND RESULTS

Knowing the boiling temperature of water, read at the water ebulliometer, we took the working pressures out of tables [21] and we corrected the boiling temperature, at 760 mm Hg, as follows :

Introducing into the Clausius-Clapeyron equation, the values of the Trouton constants [25] for pressures close to the standard pressure (P = 760 mm Hg) we obtain values which do not differ too much from one another, for benzene

$$(\Delta t/\Delta P)_{760} = RI/20{,}8\times 760 \simeq 1.227\times 10^{-4}\ T = 0.04335 \qquad (1a)$$

for methanol

$$(\Delta t/\Delta P)_{760} = RT/24.8\times 760 \simeq 1.05\times 10^{-4}\ T \simeq 0.03545. \qquad (1b)$$

To estimate the corrections necessary for the boiling temperatures, we assumed a linear variation of the ratio $(\Delta t/\Delta p)_P$, with the temperature between the two points, corresponding to the benzene and the pure methanol. The values are listed in table 1.

Table 1

Value of boiling temperature of the system $C_6H_6-CH_3OH$ corrected at $P = 760$ mm Hg

$x^l_{C_6H_6}$	$t_{f H_2O}$ °C	P^{21} (mmH)	$t^{°C}_{f\,exp.}$	$t^{°C}_{f\,correct}$
0.0500	99.89	757	62.26	62.38
0.0887	99.82	755	60.19	60.39
0.1555	99.63	750	58.64	59.05
0.2025	99.62	749.5	57.90	58.33
0.3050	99.46	795.5	57.20	57.78
0.4065	99.45	745.5	57.21	57.77
0.4975	99.57	748.5	57.83	58.03
0.6875	99.63	740	58.75	59.16
0.8025	99.72	752.5	59.09	59.39
0.8650	99.85	756	60.97	61.13
0.9025	99.93	758	63.43	64.25
0.9450	99.96	759	73.01	73.05

[24] A. M. TURICIN, "Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice" Ed. Tehnică, Bucharest, 1957, p. 204.

[25] I. PRIGOGINE and R. DEFAY, "Chemical Thermodynamics", Longmans London, 1954, p. 197.

Knowing the boiling temperatures of the various compositions of the system benzene-methyl alcohol, we estimated the vapour tensions of the two components. For benzene we used the curve $T = f(P)$,[26] while for methanol the Antoine equation of the form

$$\log P = -\,0.05223\,\mathrm{A/I} + \mathrm{B} \tag{2}$$

where within the range $-10^0 + 80^0$, $A = 38.324$ and $B = 8.8017$. The values obtained for $P^0_{C_6H_6}$ and $P^0_{CH_3OH}$ are given in table 2.

Table 2

Value of vapour tensions of the two components at the boiling temperatures of the various compositions in the system $C_6H_6-CH_3OH$

$x^l_{C_6H_6}$	$x^g_{C_6H_6}$	$t^{\circ C}_{f\ \mathrm{correct}}$	$P^{\circ}_{C_6H_6}$ (mm Hg)	$P^{\circ}_{CH_3OH}$ (mm Hg)
0	0	64.50		
0.0500	0.1080	62.38	418	685.8
0.0887	0.2225	60.39	378	630.50
0.1555	0.3025	59.05	353	588.7
0.2025	0.3325	58.33	349	585.5
0.3050	0.3600	57.78	334	566.6
0.4065	0.3737	57.77	338	566.5
0.4975	0.3850	58.03	353	572.7
0.6875	0.4275	59.16	365	600.5
0.8025	0.4880	59.39	380	605.8
0.8650	0.5045	61.13	393	651.5
0.9025	0.5850	62.25	446	742.5
0.9450	0.6950	73.05	509	1051.5
1.000		80.16		

To check up the thermodynamical consistency of our data we used the Herington [27] criterion.

Herington showed that the Redlich-Kister criterion, based on the applicability of the Gibbs-Duhem relation to nonelectrolytes solutions in isothermal conditions, may be used, after some modifications, also for checking up data in isobaric conditions.

To this purpose we calculate the value of the ratio of the logarithms of activity coefficients of both components in liquid phase and we represent this graphically with respect to the composition of the liquid phase. If we denote by I the value of the integral (3)

$$I = \int_0^1 \log \gamma_1^l/\gamma_2^l \, \mathrm{d}x_1^l \tag{3}$$

---

[26] * * * "International Critical Tables", vol. 3, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, London, 1928.

[27] E. F. G. Herington, *J. Inst. Petroleum*, **37**, 457 (1961).

which actually represents the algebraic sum of the two areas obtained on the graphical reprsentation and by Σ—the sum of areas without considering the sign, then the magnitude of the deviation D is expressed, in percents, as (4).

$$D = 100 \, |\bar{I}| / \Sigma \tag{4}$$

We compare the value of the deviation with another magnitude J, given by (5)

$$J = 150 \, \theta / T_{\text{min}}. \tag{5}$$

where T_{min} = minimum boiling temperature in the system
θ = difference between the temperature of the azeotropic mixture and that of one of the components

Herington [27] had proved thermodynamically that to meet the requirement $D < J$ means that the experimental data hold.

The activity coefficients of the components γ_1 and γ_2 have been calculated considering that at 760 mm Hg the vapours are viewed with ideal behaviour. Knowing that the system shows a minimum azeotrope, when $x^l_1 = x^g_1$ at $t = 57.77°$ as seen in fig. 2, but better from the equilibrium curve in fig. 3, it results that from equations

$$P_i = x^g_i \cdot P = \gamma_i \, x^l_i \, P^0_i \tag{6}$$

where x^l_i = molar fraction in liquid phase
x^g_i = molar fraction in gaseous phase

we obtain the expression of the activity coefficients of the components in vapour phase for benzene and methanol

$$\gamma'_{C_6H_6} = 760/361.5 = 2.0965 \tag{7}$$

$$\gamma'_{CH_3OH} = 760/566.5 = 1.3415 \tag{8}$$

To calculate the activity coefficients of the components in the real solution, γ^l_1 and γ^l_2 we used a Van Laar equation of the third degree[28, 29] and of the form

$$\log \gamma^l_1 = A/(1 + x^l_1 \, A / x^l_2 \, B)^2 \tag{9}$$

$$\log \gamma^l_2 = B/(1 + x^l_2 \, B / x^l_1 \, A)^2 \tag{10}$$

where

$$A = \log \gamma'_1 (1 + x^l_2 \log \gamma'_2 / x^l_1 \log \gamma'_1)^2 \tag{10 a}$$

---

[28] J. J. VAN LAAR, *Z. phys. Chem.*, **185**, 35 (1929).

[29] E. HALA, J. PICK, V. FRIED and O. VILIM "Ravnovesye mezhdu zhigcosti i parom", Moscow, 1962.

and

$$B = \log \gamma'_2 (1 + x^l_1 \log \gamma'_1 / x^l_2 \log \gamma'_2)^2 \qquad (10\text{ b})$$

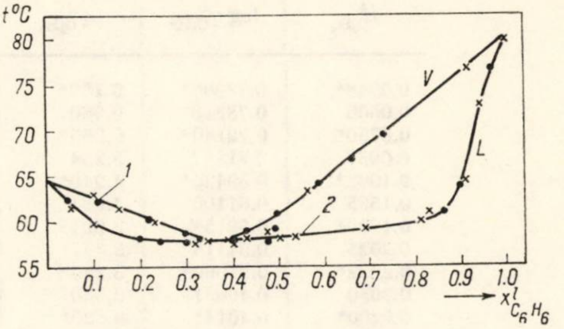


Fig. 2. — Diagram of b.p. of the system C_6H_6-CH_3OH function of molar fraction of C_6H_6 in vapour phase ($x^g_{C_6HO}$) and in liquid phase ($x^l_{C_6H_6}$): 1 – own determinations; 2 – comparative data [30]

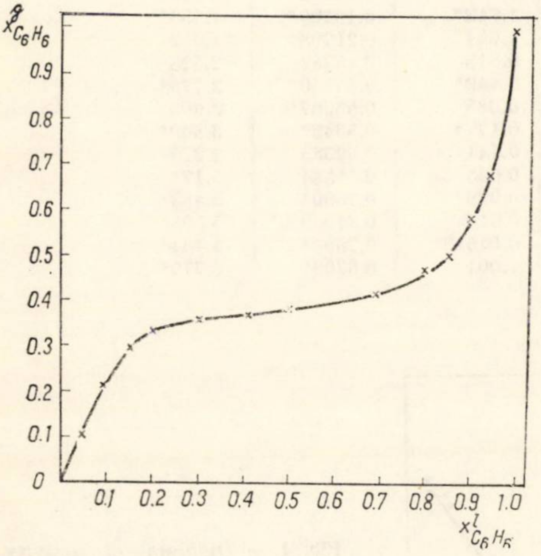


Fig. 3. — Equilibrium diagram of the system $C_6H_6-CH_3OH$ representing the molar of C_6H_6 in vapour phase ($x^g_{C_6H_6}$) function of molar fraction of C_6H_6 in liquid phase ($x^l_{C_6H_6}$).

We have obtained the following constants

$$A = 0.8693 \text{ and } B = 0.8251$$

The coefficients are listed in table 3.

We have found [29] this method to give quite remarkable results if the composition of the azeotrope lies in the mean concentration range ($0.25 > x_{1,2} < 0.75$). We have calculated the value of the logarithmic ratio of both components in liquid phase, considering

$$D = 1.7751 \qquad (11)$$

$$J = 10.1487 \qquad (12)$$

Table 3

Activity coefficients of the two components in liquid phase

$x^l_{C_6H_6}$	$\log \gamma^l_{C_6H^6}$	$\gamma^l_{C_6H_6}$	$\log \gamma^l_{CH_3OH}$	$\gamma^l_{CH_3OH}$
0.0348*	0.78900*	6.152*	0.00110*	0.013*
0.0500	0.78216	0.060	0.00227	0.017
0.0750*	0.72140*	5.265*	0.00470*	0.029*
0.0887	0.71887	5.234	0.00714	0.051
0.1002*	0.69420*	4.946*	0.00840*	0.0069*
0.1555	0.61106	4.084	0.02175	0.165
0.1620*	0.5915*	3.904*	0.0219*	0.166*
0.2025	0.54118	3.477	0.03996	0.251
0.2232*	0.51060*	3.240*	0.104160*	0.260*
0.3050	0.40651	2.550	0.07961	0.625
0.3200*	0.4014*	0.520*	0.08800*	0.758*
0.4065	0.29327	1.965	0.14492	0.395
0.4760*	0.23350*	1.712*	0.19120*	1.553*
0.4975	0.20845	1.654	0.21798	1.652
0.6875	0.07877	0.613	0.40282	2.528
0.7240*	0.06530*	0.449*	0.44340*	2.776*
0.8025	0.05858	0.385	0.55667	3.603
0.8300*	0.0249*	0.177*	0.5843*	3.840*
0.8650	0.01503	0.141	0.62588	4.225
0.9025	0.00750	0.056	0.71384	5.174
0.9170*	0.00590*	0.039*	0.7390*	5.483*
0.9450	0.00238	0.017	0.74099	5.508
9.9520*	0.0019*	0.0154*	0.7697*	5.884*
0.9880*	0.00010*	0.001*	0.8309*	6.775*

* data for comparison [30]

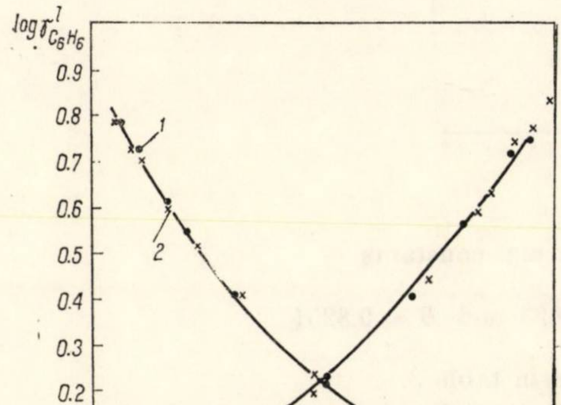


Fig. 4. — Diagram of activity coefficients of both components in liquid phase ($\gamma^l_{C_6H_6}$ and $\gamma^l_{CH_3OH}$) function of molar fractions $x_{C_6H_6}$ and x_{CH_3OH}, in liquid phase; 1 — own determinations; 2 — comparative data[30]

With D≪J the experimental results enjoy complete thermodynamical validity in accordance with Herington criterion.

The values obtained for the activity coefficients are in agreement with those obtained by Ocon and co-workers [30] especially in the molar fraction range of 0.1—0.9.

In conclusion, we may consider our apparatus as giving real indications on the liquid-vapour equilibrium, easily to be handled and of a relatively simple construction.

[30] J. Ocon and J. Espantoso, *Anales real Soc. españ. Fis. Quim.*, 54 **B**, 421 (1958).

The values obtained for the activity coefficients are in agreement with those obtained by [illegible] and [illegible][3] especially in the concentration range of 0 [illegible] 0.6.

In conclusion, we may consider that [illegible] adsorption of the liquid vapour equilibrium, likely to be handled [illegible] of a relatively simple construction.

---

[3] [illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1647–1650 (1971)

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА И ЭРБИЯ С 1,10 —ФЕНАНТРОЛИНОМ И 2,2′ — ДИПИРИДИЛОМ

Ю. В. КОКУНОВ,

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва

Е. И. СЕГАЛ,

Бухарестский Университет, Кафедра кинетической теории материи и химической кинетики

Поступила в редакцию: 3 апреля 1971 г.

Представляется изучение термической устойчивости комплексов монобромацетатов неодима и эрбия с дипиридилом и фенантролином.

Изучение термического разложения комплексных соединений редкоземельных элементов с фенантролином и дипиридилом показывает, что удаление фенантролина начинается при 200° и дипиридила около 150°[1]. Однако, в случае соединений типа $M^{III}(CH_n X_{3-n}COO)_3 \cdot B$, где M^{III} — редкоземельный элемент, B — фенантролин или дипиридил, этот процесс может осложняться почти одновременным разложением галогеноацетатного иона.

Трихлорацетаты редкоземельных элементов, например, разлагаются на воздухе до оксихлоридов при 210—240°, а затем при более высокой температуре 475—950° (за исключением La и Pr, у которых температура выше 1000°) оксихлориды превращаются в соответствующие окислы[2]. В работе [3] отмечалось, что для комплексов хлорацетатов редкоземельных элементов с дипиридилом и фенантролином при температуре выше 200° имеют место два близких процесса, отвечающие удалению дипиридила или фенантролина и разложению хлорацетатного аниона.

Нами было изучено термическое разложение комплексов монобромацетатов неодима и эрбия с дипиридилом и фенантролином, которые были получены по методу, предложенному для синтеза аналогичных комплексов хлорацетатов редкоземельных элементов [3].

[1] В. А. Смирнова, Н. И. Лобанов и А. И. Власов, Жур. неорг. хим., **12**, 2419 (1966).

[2] B. S. Mathur и T. R. Bhat, *Z. anorg. Chem.*, **343**, 220 (1966).

[3] P. Spacu и E. Antonescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 201 (1969), P. Spacu, E. Antonescu и I. Kokunov, *Rev. Roumaine Chim.* (в печати).

Термогравиметрические (TG), дифференциальные термогравиметрические (DTG), температурные (T) и дифференциальные температурные (ДТА) кривые регистрировались одновременно с помощью дериватографа МОМ Budapest типа Paulik—Paulik—Erdey.

На рис. 1 представлены термограммы разложения:

$$\mathrm{Er\,(BrCH_2\,COO)_3\cdot 1{,}10-phen}\ \text{(а)}\quad \text{и}\quad \mathrm{Er\,(BrCH_2\,COO)_3\cdot 2{,}2'-dipy}\ \text{(б)}$$

На дифференциальной термогравиметрической кривой разложения комплекса $\mathrm{Er\,(BrCH_2\,COO)_3\cdot 1{,}10-phen}$ при температуре выше 200° следуют подряд три эффекта потери веса, которым соответствуют перегибы на термогравиметрической кривой и три эндотермических эффекта на термодифференциальной кривой, причем третий эндоэффект перекрывается экзоэффектом.

Из приведенных термограмм следует, что фенантролин из комплекса удаляется равными частями в три стадии по схеме:

$$\mathrm{Er\,(Br\,CH_2\,COO)_3\cdot 1{,}10-phen}\xrightarrow[\mathrm{-1/3\ 1{,}10-phen}]{210^\circ}\mathrm{Er\,(Br\,CH_2\,COO)_3\cdot 2/3\ 1{,}10-phen}\longrightarrow$$

$$\xrightarrow[\mathrm{-1/3\ 1{,}10-phen}]{270^\circ}\mathrm{Er\ (Br\ CH_2\,COO)_3\cdot 1/3\ 1{,}10-phen}\xrightarrow[\mathrm{-2/3\ 1.10-phen}]{310^\circ}\mathrm{Er\ (BrCH_2COO)_3}.$$

По приведенной схеме и при тех же температурах разлагается аналогичный комплекс неодима.

Комплексы монобромацетатов неодима и эрбия с дипиридилом также начинают разлагаться при температуре 200°. Однако, потеря дипиридила происходит в две стадии: сначала удаляется 2/3, а затем 1/3 дипиридила, в соответствии со схемой:

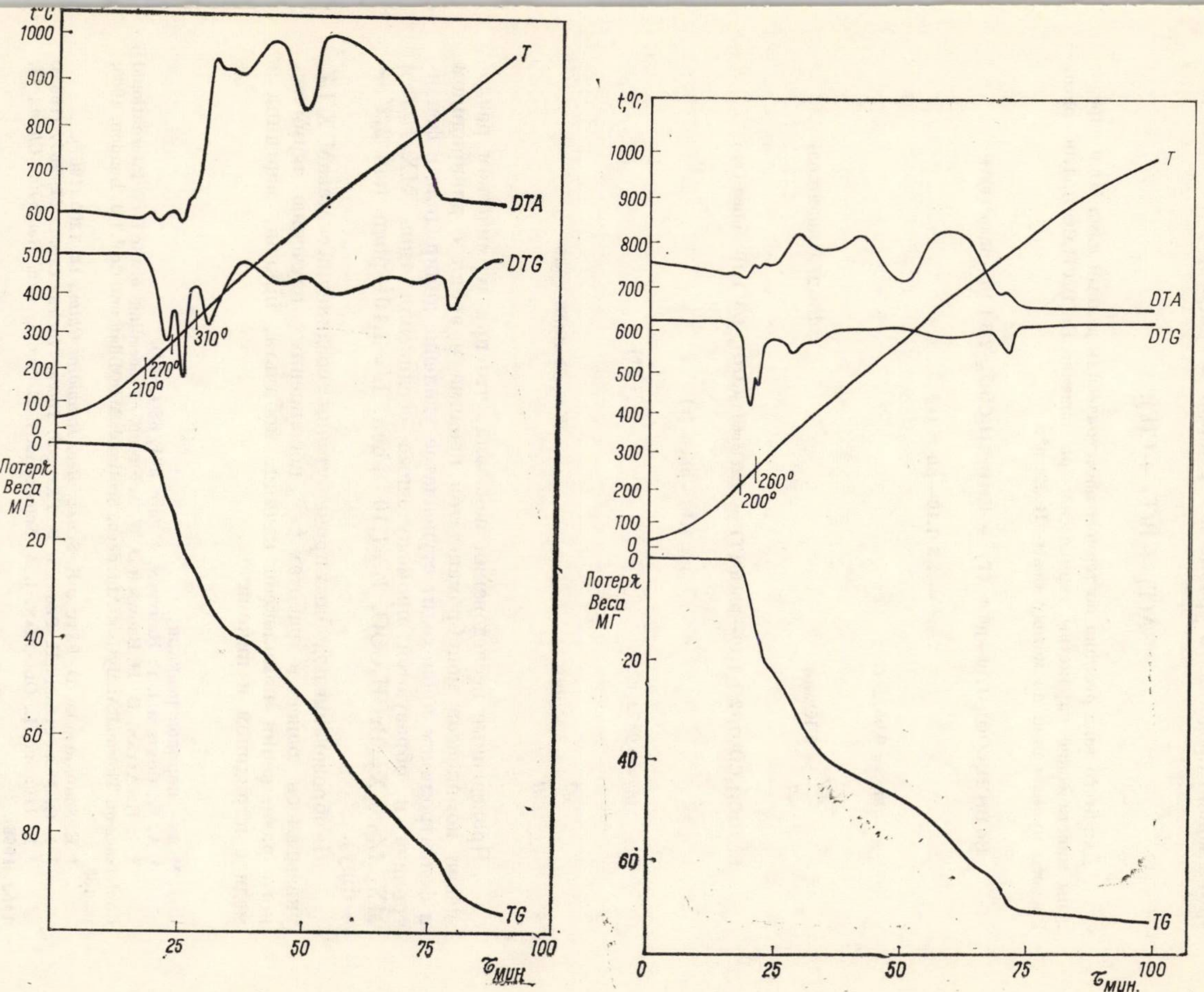
$$\mathrm{Er(Br\,CH_2\,COO)_3\cdot 2{,}2'-dipy}\xrightarrow[\mathrm{-2/3\ 2{,}2'\ -\ dipy}]{200^\circ}\mathrm{Er\,(Br\,CH_2\,COO)_3\cdot 1/3\ 2{,}2'-dipy}\longrightarrow$$

$$\xrightarrow[\mathrm{-1/3\ 2{,}2'-dipy}]{260^\circ}\mathrm{Er\ (Br\ CH_2\,COO)_3}.$$

Поведение $\mathrm{Nd(BrCH_2COO)_3.\ 2{,}2'-dipy}$ аналогично.

При температурах выше 310—320°, все исследуемые комплексы ведут себя одинаково. Три экзоэффекта на термограммах в интервале температур 300—800° связаны с разложением монобромацетата и образованием, по-видимому, оксибромида металла.

Эффекты потери веса при температурах 750° и 820°, наблюдаемые при разложении, соответственно, комплексов эрбия с дипиридилом и фенантролином (800° и 920° у комплексов неодима) по нашему мнению связаны с разложением оксибромидов эрбия и неодима до их окислов. Однако, принимая во внимание термогравиметрические данные и зависимость положения этого эффекта от состава исходных соединений можно полагать, что образование окислов из оксибромидов неодима и эрбия начинается при температурах ниже 800° и 750°, соответственно.



а б

Рис. 1. – Дериватограммы : а) $Er(BrCH_2COO)_3.1,10-phen$;
б) $Er(BrCH_2COO)_3.2,2'$-dipy.

Удаление фенантролина и дипиридила из комплексов неодима и эрбия можно представить уравнением реакции в общей форме:

$$\mathrm{A(Т)} \rightarrow \mathrm{B(Т)} + \mathrm{C(Г)}.$$

Для этого типа реакции по термогравиметрическим данным нами были определены кинетические параметры термического разложения $\mathrm{Er(BrCH_2COO)_3 \cdot 1{,}10-phen}$. Расчеты производили по методу Coats–Redfern[4]:

$$\mathrm{Er(BrCH_2COO)_3 \cdot 1{,}10-phen\ (Т)} \rightarrow \mathrm{Er(BrCH_2COO)_3 \cdot 2/3\ 1{,}10-phen\ (т)} +$$

$$+\ \mathrm{1/3\ 1{,}10-phen\ (г)}$$

$mg = 0{,}0872$ г. $n = 0$

$\frac{dT}{dt} = 5°$К/мин $E = 27{,}6$ ккал/моль

$$\mathrm{Er(BrCH_2COO)_3 \cdot 2/3\ 1{,}10-phen\ (Т)} \rightarrow \mathrm{Er(BrCH_2COO)_3 \cdot 1/3\ 1{,}10-phen\ (т)} +$$

$$+\ \mathrm{1/3\ 1{,}10-phen\ (г)}$$

$mg = 0{,}0872$ г $n = 1$*)

$\frac{dT}{dt} = 5°$К/мин $E = 71$ ккал/моль

Проведенные исследования показали, что при термическом разложении комплексов монобромацетатов неодима и эрбия с дипиридилом и фенантролином происходит ступенчатое удаление дипиридила и фенантролина и образуются промежуточные соединения типа $\mathrm{MX_3 L_{2/3}}$ и $\mathrm{MX_3\ L'_{1/3}}$ ($\mathrm{X{=}BrCH_3COO}$, $\mathrm{L{=}1{,}10-phen}$, $\mathrm{L'{=}1{,}10-phen}$ или $2{,}2'$ — —dipy).

На образование подобных промежуточных соединений состава $\mathrm{M'X'L''_{2/3}}$ указывалось ранее в работах [5-10], посвященных изучению термического разложения комплексов кадмия, кобальта, никеля, марганца и меди с пиридином и пиколином.

---

*) n — порядок реакции.

[4] A. W. Coats и I. P. Redfern, *Nature*, **201**, 68 (1964).

[5] J. R. Allan, D. H. Brown и D. W. A. Sharp, « Proceedings of the First International Conference on Thermal Analysis », Aberdeen, Scotland, MacMillan and Co LTD, London, 1965, p. 138.

[6] E. Schönberger, D. Fătu и E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1205 (1967).

[7] I. G. Murgulescu, E. Segal и D. Fătu, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **27**, 2677 (1965).

[8] N. Hurduc, L. Odochian, I. A. Schneider и E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1453 (1966).

[9] D. Fătu и E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 709 (1969).

[10] D. Fătu, S. Fătu и E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1107 (1969).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1651–1654 (1971)

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMBINAISONS COMPLEXES DES HALOGÉNURES DE MÉTAUX BIVALENTS AVEC DES COMPOSÉS PYRIDINIQUES. II

LES DÉRIVÉS $MnPy_nCl_2$ ET $CuPy_nCl_2$ [a]

V. MINCU et E. SEGAL

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Bucarest, 13, Bd. Republicii

Reçu le 29 avril 1971

On a déterminé la susceptibilité magnétique et le moment magnétique des $MnPy_2Cl_2$, $MnPyCl_2$, $MnPy_{2/3}Cl_2$, $CuPy_2Cl_2$, $CuPyCl_2$, $CuPy_{2/3}Cl_2$, pour différentes températures entre 80 et 300°K. Les valeurs du moment magnétique, ainsi que sa dépendance de la température, démontrent que pour les combinaisons complexes du manganèse, le terme fondamental est $^6A_{1g}$, et pour les combinaisons complexes du cuivre ^2E_g.

L'étude des combinaisons complexes pyridiniques du Mn^{2+} et du Cu^{2+} a mis en évidence leurs séquences de décomposition :

$$(MnPy_4Cl_2) \rightarrow MnPy_2Cl_2 \rightarrow MnPyCl_2 \rightarrow MnPy_{2/3}Cl_2 \rightarrow MnCl_2 \text{ et } (CuPy_4Cl_2) \rightarrow$$

$$\rightarrow CuPy_2Cl_2 \rightarrow CuPyCl_2 \rightarrow CuPy_{2/3}Cl_2 \rightarrow CuCl_2.^{b}$$

Dans cette note, on présente les données obtenues sur les propriétés magnétiques des combinaisons complexes de manganèse et de cuivre sous forme de poudre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les combinaisons complexes étudiées ont été obtenues à partir des combinaisons complexes dipyridiniques $MnPy_2Cl_2$ et $CuPy_2Cl_2$, préparées et analysées conformément aux méthodes décrites dans la littérature.[2-4] Les combinaisons complexes avec un contenu plus réduit de ligand ont été préparées en décomposant ces deux combinaisons complexes dans un dérivatographe et en arrêtant l'échauffement à une température correspondant au domaine de stabilité thermique de chaque combinaison complexe. Dans ce but, on a utilisé un dérivatographe de type Paulik, Paulik et Erdey, M.O.M. Budapest.

---

[a]) Dans une note antérieure[1], on a présenté quelques propriétés magnétiques des combinaisons complexes pyridiniques du cobalt et du nickel.

[b]) Les combinaisons complexes $MnPy_4Cl_2$ et $CuPy_4Cl_2$ ne sont pas stables à la température ambiante.

[1] V. Mincu et E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 539 (1970).

La susceptibilité magnétique des combinaisons complexes a été déterminée par la méthode Faraday, en utilisant comme étalon du $Hg[Co(SCN)_4]$.[5] Les mesurages des propriétés magnétiques dans le domaine des températures basses ont été effectués à l'aide d'un électro-aimant type Weiss aux pôles coniques, une microbalance électronique Sartorius, type Electrono, et un cryostate à azote ,de construction originale.

Pour les mesurages à la température ambiante on a utilisé une balance de déflection nulle, ayant une sensibilité de 0,02 mg.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats des mesurages effectués sur des substances pulvérisées, à la température ambiante (298°K), sont présentés dans le tableau 1 : la substance (col. 1), la température (col. 2), la susceptibilité magnétique du métal dans l' ion complexe χ_{Me} (col. 3), le moment magnétique effectif, μ_{eff} (col. 4), et le moment de spin, μ_s (col. 5), où μ_{eff} et μ_s sont exprimés en magnétons Bohr.

Tableau 1

Propriétés magnétiques des combinaisons complexes à la température ambiante

Substance	T(°K)	$10^6 \chi_{Me}$	μ_{eff} (M.B.)	μ_s (M.B.)
$Mn\ Py_2Cl_2$	296	14 750	5,92	5,92
$Mn\ Py\ Cl_2$	295	14 640	5,87	
$Mn\ Py_{2/3}Cl_2$	297	14 700	5,91	
$Mn\ Cl_2$			(5,7) [a]	
$Cu\ Py_2Cl_2$	296	1 540	1,91	1,73
$Cu\ Py\ Cl_2$	296	1 556	1,92	
$Cu\ Py_{2/3}\ Cl_2$	294	1 440	1.84	
$Cu\ Cl_2$			(2,00) [a]	

a) Voir.[6]

La susceptibilité magnétique du métal a été calculée à partir de la susceptibilité magnétique moléculaire, en utilisant les corrections suivantes :

---

[2] D. Fătu et E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 709 (1969).

[3] J. Schroeder, « Reaktionen von Metallsalten in Pyridin », Dissertation Giessen, 1901, p. 25, citée dans G. Spacu, Thèse Univ. Jassy, 1916.

[4] D. Fătu, S. Fătu et E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1107 (1969).

[5] D. N. Figgis et R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4190.

Le diamagnétisme de l'anion, des ligands et du métal [6,7]

Cu^{2+} et Mn^{2+} $\chi_d = -12{,}8.10^{-6}$

Pyridine $\chi_d = -49{,}3.10^{-6}$

Cl^- $\chi_d = -23{,}4.10^{-6}$

Le paramagnétisme indépendant de la température a été calculé avec la relation [8,9] :

$$\chi^{\text{P.I.T.}} = \frac{4N\beta^2}{|10\,Dq|}$$

pour le terme E_g du Cu^{2+} en coordination octaédrique, avec $N\beta^2 = 0{,}261$ cm^{-1} et $10\ Dq \cong 10^4\ cm^{-1}$. Il en résulte une correction de valeur approximativement égale à $\chi^{\text{P.I.T.}} = 100.10^{-6}$. Pour le Mn^{2+} dont le terme fondamental est $^6A_{1g}$, cette correction est $\chi^{\text{P.I.T.}} = 0$.

Le moment magnétique effectif a été calculé avec la relation :

$$\mu_{\text{eff}} = 2{,}828\sqrt{\chi_{Me}\cdot T}$$

En examinant les données du tableau 1, on remarque que, pour les combinaisons complexes du Mn^{2+}, le moment magnétique effectif a une valeur approximativement égale à celle du moment de spin (5,92 M.B.), tandis que pour les combinaisons complexes du Cu^{2+}, celle-ci dépasse la valeur de 1,73 M.B., indiquant ainsi l'existence d'une composante orbitale produite par le couplage spin-orbite. [8,9]

En étudiant les propriétés magnétiques des combinaisons complexes mentionnées dans le domaine des températures basses, on a constaté que le moment magnétique effectif de l'ion central est indépendant de la température dans le domaine de 80 à 300°K. Comme exemple, on présente dans le tableau 2 les données obtenues pour la combinaison complexe $MnPy_2Cl_2$ et dans le tableau 3, les résultats correspondant au $CuPy_2Cl_2$.

Pour le Mn^{2+}, dont la configuration électronique est d^5, le terme fondamental en combinaisons coordinatives est $^6A_{1g}$. Celui-ci ne se modifie point pour un changement de symétrie et le moment magnétique correspondant est indépendant de la température pour le domaine étudié. On obtient donc une concordance parfaite entre les résultats expérimentaux et les données théoriques.

L'ion Cu^{2+} ayant une configuration électronique d^9, pour une coordination octaédrique le terme fondamental est ^2E_g et pour une coordination tétraédrique, le terme fondamental est $^2T_2$. Donc, dans le premier

---

[6] Tables de Constantes et Données Numériques 7. Constantes Sélectionnées, G. Foëx « Diamagnétisme et Paramagnétisme ». G. J. Gorter et L. J. Smits « Relaxation Paramagnétique », Masson et Cie, Ed., Paris, 1957, Table [IC].

[7] * * * «Modern Coordination Chemistry. Principles and Methods», VIIe Chap., Edited by J. Lewis and R. G. Wilkins, Interscience, New York, London, 1960.

[8] B. N. Figgis, « Introduction to Ligand Fields », Xe Chap., John Wiley, New York, Londres, Sidney, 1967.

[9] C. J. Ballhausen, «Introduction to Ligand Field Theory », VIe Chap., Mc.Graw-Hill Book Comp., New York, San Francisco, Toronto, Londres, 1963.

cas, le moment magnétique effectif est indépendant de la température, tandis que, dans le second cas, on remarquera une variation du moment avec la température.[8,9] Grâce aux données obtenues, on peut considérer que pour ces combinaisons complexes du Cu^{2+}, la coordination est octaédrique (même légèrement distorsionnée).

Tableau 2

Propriétés magnétiques du Mn Py_2Cl_2 à basses températures

T(°K)	$10^6 \chi_M$	$10^6 \chi_{Me}$	μ_{eff} (M.B.)
83	51 750	51 910	5.87
89	48 090	48 240	5,86
97	44 710	44 870	5,90
108	40 010	40 170	5,89
134	32 650	32 810	5,93
148	29 150	29 310	5,89
172	24 980	25 140	5,88
190	22 520	22 680	5,87
207	21 230	21 380	5,95
230	18 700	18 860	5,89
242	17 890	18 050	5,91
261	16 460	16 620	5,89

Tableau 3

Propriétés magnétiques du Cu Py_2 Cl_2 à basses températures

T(°K)	$10^6 \chi_M$	$10^6 \chi_{Me}$	μ_{eff} (M.B.)
83	5 380	5 440	1,90
92	4 440	4 500	1,82
111	3 920	3 980	1,88
120	3 430	3 490	1,83
141	3 080	3 130	1,88
164	2 550	2 610	1,85
172	2 540	2 590	1,89
193	2 090	2 150	1,82
211	2 010	2 070	1,87
235	1 840	1 900	1,89
243	1 800	1 860	1,90
264	1 580	1 640	1,86

CONCLUSIONS

On a déterminé la susceptibilité magnétique et le moment magnétique effectif de l'ion central pour les combinaisons complexes $MnPy_2Cl_2$, $MnPyCl_2$, $MnPy_{2/3}Cl_2$, $CuPy_2Cl_2$, $CuPyCl_2$ et $CuPy_{2/3}Cl_2$. Pour les combinaisons complexes du Mn^{2+}, les valeurs du moment magnétique effectif correspondent au terme fondamental $^6A_{1g}$. Dans le cas des combinaisons complexes du Cu^{2+}, ces valeurs, ainsi que leur indépendance de la température, nous permettent d'admettre l'existence d'un terme fondamental ^2E_g, correspondant à une coordination octaédrique.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1655–1671 (1971)

STUDY ON THE CHEMISORPTIVE PROPERTIES OF THIN METALLIC LAYERS BY MEANS OF ELECTRICAL RESISTANCE AND THERMOELECTRIC POWER VARIATION. I

SILVER-OXYGEN SYSTEM

D. CISMARU, E. SEGAL and SANDA FĂTU
Centre of Physical Chemistry of the Ministry of Education,
str. Galaţi 31, Bucharest, Romania

Received May 13, 1971

The paper presents the results obtained subsequent to the study of oxygen chemisorption on thin silver layers by the methods of the variation of electrical resistance and thermoelectric power. The authors put forward an interpretation of the experimental results in the hypothesis of a concomitant action of the electronic transfer and of the demetallizing, phenomena which accompany the interaction of gases with the surface within chemisorption processes.

In a previous paper, [1] we presented preliminary results obtained on studying oxygen chemisorption on thin silver layers while using the method of thermoelectric power change. The thorough study of the phenomena accompanying the surface interaction of simple gases and metal surfaces required the experimental research to be carried on and, at the same time, its correlation with the investigation of a change in another property of thin layers subsequent to chemisorption. We have therefore chosen the electrical resistance, the most accessible property from the experimental standpoint. As regards the silver-oxygen system, its choice is justified by the fact that, for this metal, the Fermi surface is in contact with the Brillouin zone, situation which opens the prospect of relating the variation in the thermoelectric power of thin layers, subsequent to chemisorption, to the electronic transfer accompanying this phenomenon. Besides, the oxygen interaction with the thin silver layers has been the goal of extensive research work by means of the methods of the variation in the electrical resistance, [2] Hall effect [3,4] and surface potential, [5] whose experimental results could possibly be correlated to ours.

---

[1] D. Cismaru, E. Segal and S. Fătu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 161 (1970).
[2] N. Ionescu, "Doctoral Dissertation,, Bucharest, 1969.
[3] G. Comşa, *Thin. Solid Films*, **4**, 1 (1969).
[4] Z. Bastl, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **33**, 4133 (1968).
[5] I. G. Murgulescu and M. I. Vass, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1143 (1970).

EXPERIMENTAL

For the experimental investigation of the oxygen chemisorption on silver layers we used the experimental device described in[1] but with a modified working cell (fig. 1). Bringing about of the temperature gradient by means of small ovens with electrical resistance has the disadvantage of not being able to keep a constant temperature difference for a longer time since the ovens cannot be fed during the measurement of thermoelectric power, therefore the measurements could be carried out only in dynamic running.

Another shortcoming lies in the silver electrodes used to determine the resistance and the thermoelectric power, and which were mounted on the quartz plate by means of a coloidal silver solution. This type of electrodes could not always ensure a perfectly tight contact with the metallic film.

The above drawbacks could be removed by using another carrier system (fig. 2). In the new system, deposition occurs on a Jena glass plate with two built-in platinum electrodes

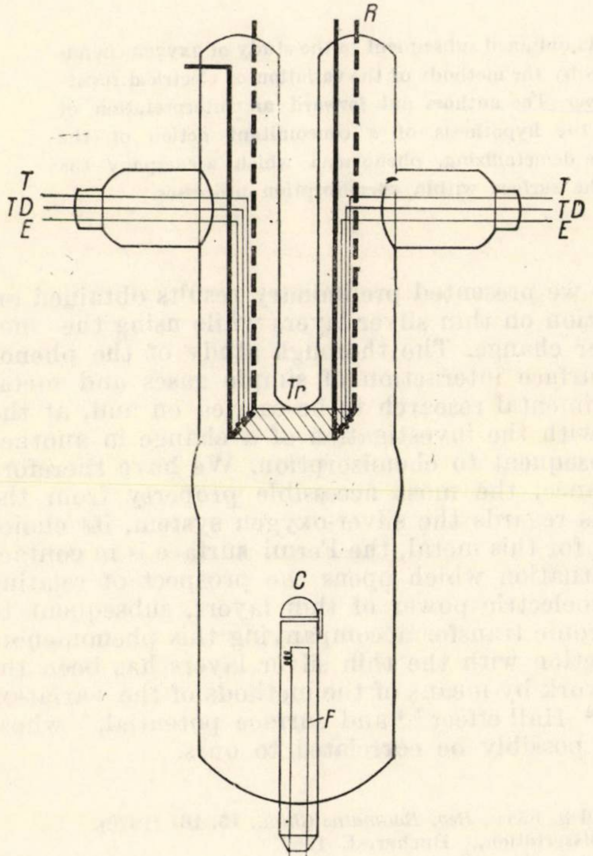


Fig. 1. — Working cell. F — wolfram filament, C — screen, Tr — support test tube, R — tubes for thermostated water, E — electrodes TD—differential thermocouple, T — thermocouple.

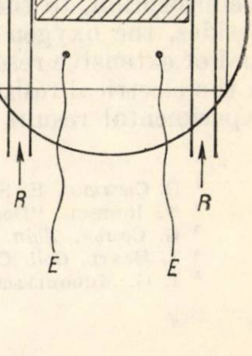


Fig. 2. — Support for the temperature gradient brought about with thermostated water, TD—differential thermocouple, T thermocouple, R — water tubes, E — electrodes.

E ($\Phi = 0.5$ mm). The surface of the glass with platinum has been ground until the obtaning of an optically plane face where the two Pt contacts appear.

In order to achieve the temperature gradient we used two pipes R through which water from two thermostates is flowing. Thus the temperature difference can be kept constant without introducing any parasitic voltage. This difference is measured by a differential thermocouple TD, while the carrier temperature is measured with the thermocouple T. As seen in fig. 2 in this case, too, the peaks of the thermocouples are covered by a screen.

For the measurement of the electromotive voltage we used a potentiometer P-306 ГОСТ, class 0.0015 with a 1×10^{-8}V sensitivity with a galvanometer of 5×10^{-10} A/div sensitivity and $R_i = 1$ KΩ. For an accurate determination of the layer's thickness we used thin glass plates attached to the screen or to the free part of the support and which can be removed at the end of each experiment, the metal being then determined colorimetrically.[6]

RESULTS AND DISCUSSION

1. Variation of the electrical resistance of thin silver layers due to oxygen chemisorption

The experimental results regarding the change in the electrical resistance of thin silver layers due to oxygen chemisorption are listed in table 1. In columns 1 and 3 are given the resistances of the clean thin layers, respectively covered with oxygen corresponding to the "d" layer thicknesses determined colorimetrically and listed in column 5.

Table 1

The experimental results regarding the change in the electrical resistance due to chemisorption

R Ω	ρ Ω.cm10^{-6}	R_{ads}^{max} Ω	ρ_{ads}^{max} Ω.cm10^{-6}	d Å	$\rho \cdot d$ Ω Å^2 10^4	$\frac{\Delta R_{ads}^{max}}{R}$ %	$\frac{\Delta R_{ads}^{max}}{R} \cdot d$	$\frac{d+0.8l_\infty}{d+0.4l_\infty}$
66	10.0	83.6	12.6	45	4.5	26.6	11.96	1.82
39.1	7.83	48	9.6	60	4.7	20.4	12.2	1.77
20.7	5.94	23.6	6.77	86	5.1	13.9	11.9	1.70
13	4.74	14.4	5.28	110	5.26	10.6	11.66	1.65
8.54	4.01	9.2	4.83	141	5.65	7.1	11.43	1.59
5.12	3.49	5.4	3.70	205	7.15	5.5	11.3	1.53
3.74	3.02	3.9	3.14	242	7.3	4.6	11.1	1.46
3.03	2.88	3.15	2.99	285	8.2	3.9	11.1	1.42
2.12	2.66	2.2	2.76	376	10.0	2.9	10.9	1.35
1.56	2.45	1.6	2.52	473	11.6	2.3	10.8	1.3

The specific resistances ρ of the clean and covered layers, calculated from values of the resistances, are to be found in columns 2 and 4. In column 7 are given the relative variations of the resistances. In columns 6, 8 and 9 are presented given magnitudes calculated by means of the experimental data from the other columns.

---

[6] E. B. Sandell "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd ed. Revised and enlarged, Interscience Publishers Inc., New York, 1959, p. 812.

The data regarding the change in the electrical resistance of thin silver layers with the layer thickness may be turned to account in order to determine two important constants from the physico-chemistry of thin layers, i.e. the mean free path l_∞ and the specific resistance ρ_∞ of the compact material with the same defects density as the thin layer. Indeed, a simple formula approximating the Fuchs-Sondheimer [7] function for the dependence of the ratio $\frac{\rho}{\rho_\infty}$ (ρ — the specific resistance for the thin layer) is

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = 1 + \frac{0.4}{x} \tag{1}$$

where x represent the ratio of the layer thickness and the mean free path

$$x = \frac{d}{l_\infty}$$

In such conditions, relation (1) may be transposed as

$$\rho d = \rho_\infty \cdot d + 0.4\ l_\infty\ \rho_\infty \tag{1'}$$

The plotting of $\rho.d$ against d leads to a straight line from whose slope and ordinate at the origin, one can get values ρ_∞ and l_∞ respectively (fig. 3)

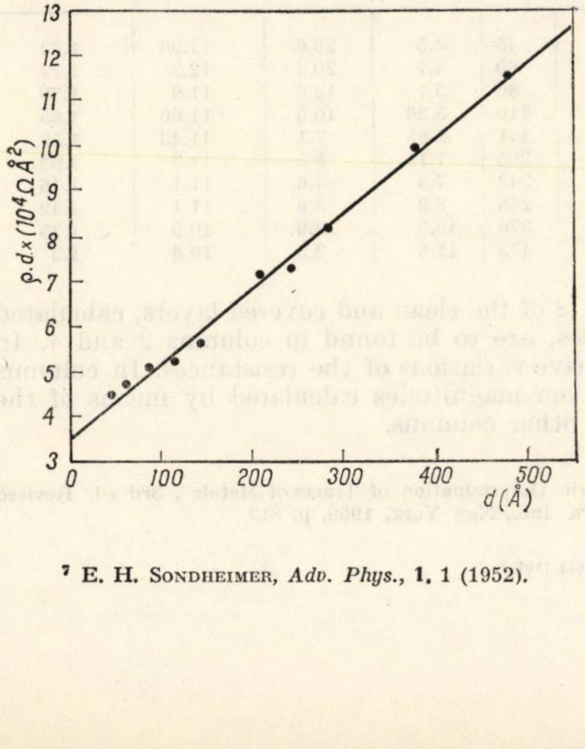


Fig. 3.— Verification of eq. (1') for silver layers.

---

[7] E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.*, **1**, 1 (1952).

As stated above, one can get

$\rho_\infty = 1.7 \times 10^{-6}\ \Omega.\mathrm{cm}$ $\rho_{\mathrm{Ag}} = 1.69 \times 10^{-6}\ \Omega.\mathrm{cm}$

$l_\infty = 510\ \text{Å}$ $l_{\mathrm{Ag}} = 564\ \text{Å}$

For the sake of comparison we give the values of the specific resistance and of the free mean path for the bulk material, based on literature data.[8]

The comparison is useful because it allows the consideration of the alteration degree of the structure of the compact material with the same defect density as the thin layer, with respect to the structure of the usual compact material.

Let us carry on the analysis of the interaction oxygen-thin silver layers based on experimental data regarding the change in their electrical resistance due to chemisorption. Figure 4 represents graphically the resistivity of clean silver layers and of those wholly covered with oxygen on saturation, *versus* the layer thickness. For every layer thickness the resistivities of the covered thin layers are higher than the resistivities of the clean thin layers.

As expected, the relative resistance variation due to chemisorption is positive $\frac{\Delta R_{\mathrm{ads}}^{\mathrm{max}}}{R} > 0$. The plotting of the ratios $\frac{\Delta R_{\mathrm{ads}}^{\mathrm{max}}}{R}$ against the layer thickness, d, leads to a hyperbolic curve as seen in fig. 5.

For the processing of experimental data we used the expression of the resistance of metallic films advanced by Wedler and Fouad.[9, 10]

$$R = \rho \frac{F}{d} \tag{2}$$

where ρ — the specific resistance of the film, d — its thickness and F — dimension less form factor that considers the geometrical aspect of the conductor.

The value of ρ may be obtained from formula (1′)

$$\rho = \rho_\infty \left(1 + 0.4 \frac{l_\infty}{d}\right) \tag{1''}$$

The specific resistance ρ_∞ is also approximated by a Sommerfeld type expression

$$\rho_\infty = \frac{m^* v_F}{N e^2 l_\infty}, \tag{3}$$

---

[8] H. Mayer, "Structure and Properties of Thin Films", ed. C. A. Neugebauer, I. Newkirk, D. A. Vermilyen, John Wiley and Sons. Inc., New York and London, 1959, p. 225.

[9] G. Wedler and M. Fouad, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **40**, 12 (1964).

[10] G. Wedler and M. Fouad, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **40**, 1 (1964).

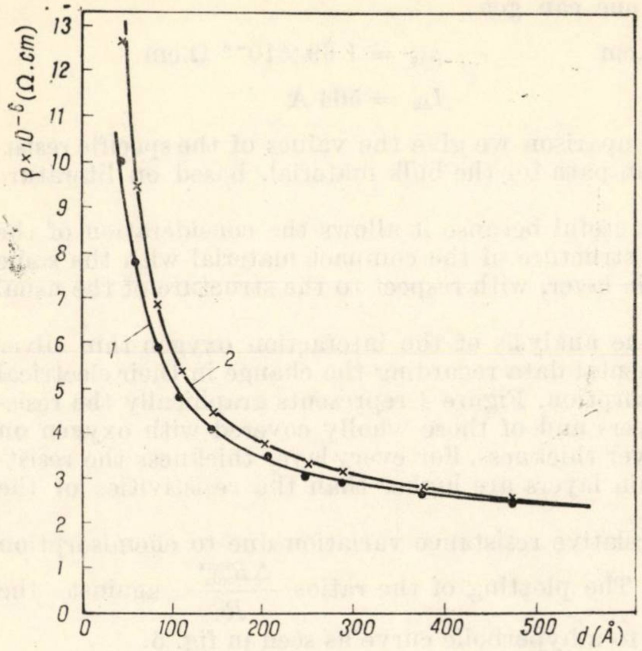


Fig. 4. — Variation of the resistivity of thin silver layers with thickness.

1 –clean layers; *2* –layers wholly covered by oxygen.

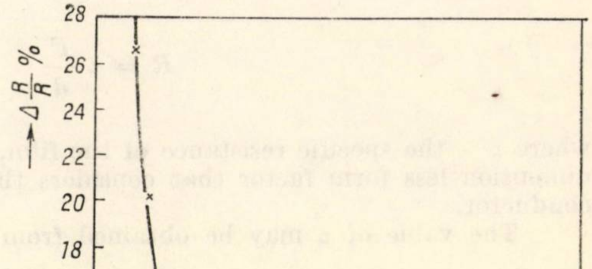


Fig. 5. — Relative variation of the electrical resistance *versus* thickness for thin silver layers wholly covered by oxygen.

where m^* — the effective electron mass, e — the electron load, N — the number of electrons per volume unit and v_F — the Fermi velocity of the electrons, that may be obtained by

$$\frac{m^* v_F^2}{2} = E_F \qquad v_F = \left(\frac{2}{m^*} E_F\right)^{1/2} \tag{4}$$

On the other hand, the statistical theory of electrons in metals [1] shows that

$$E_F = \frac{h^2}{m}\left(\frac{3N}{4\pi g}\right)^{2/3} \tag{5}$$

where h — the Planck constant and g — the degree of degeneracy.

By introducing relations (4) and (5) into (3), the expression of the specific resistance becomes

$$\rho_\infty = \frac{h}{e^2 l_\infty}\left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{1/3} \tag{6}$$

At last we may write the value of the film's resistance by combining relations (6), (1″) and (2)

$$R = \frac{h}{e^2 l_\infty}\left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{1/3}\left(1 + 0.4\frac{l_\infty}{d}\right)\frac{F}{d} N^{-2/3} \tag{7}$$

The variation of the electrical resistance of metallic films within the chemisorption process may be assigned to several factors :

a. the variation of the concentration of free electrons of the metal, [12]

b. the decrease of the effective thickness of thin films, [13,14]

c. the change in the electron mobility of the metals. [15,16]

Let us study relation (7) and the data in table 1, in order to establish the factors to which the variation of the electrical resistance may be assigned. By examining every possibility, we concluded that causes 1 and 2 are responsible for the variation of the electrical resistance of metallic silver layers.

Indeed, relation (7) may be also written as

$$R = \frac{C}{d}\left(1 + 0.4\frac{l_\infty}{d}\right)N^{-2/3} \tag{8}$$

---

[11] R. Suhrmann and K. Schulz, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **1**, 69 (1954).

[12] K. Blänsdorf and G. Lautz, *Z. Naturforsch.*, **17** *m* 339 (1962).

[13] W. M. H. Sachtler and G. I. H. Dorgelo, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **25**, 69 (1960).

[14] G. Comşa, "Doctoral Dissertation", Bucharest, 1969.

[15] T. Toya, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **10**, 236 (1962).

[16] O. A. Pancenko and I. G. Ptushinski, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. fiz. Nauk*, **28**, 1466 (1964).

where

$$C = \frac{h}{e^2 l_\infty}\left(\frac{3}{4\,\pi g}\right)^{1/3} F$$

By making use of the logarithms and differentiating, we get relations

$$\ln R = \ln C + \ln\left\{\left(1 + 0.4\,\frac{l_\infty}{d}\right)\cdot\frac{1}{d}\right\} - \frac{2}{3}\ln N \tag{9}$$

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{\Delta d}{d}\left[\frac{1 + 0.8\,l_\infty/d}{1 + 0.4\,l_\infty/d}\right] - \frac{2}{3}\,\frac{\Delta N}{N} \tag{10}$$

where $\frac{\Delta R}{R} > 0$, $\Delta d < 0$ since subsequent to adsorption the layer thickness decreases due to the demetallizing and also the oxygen as an acceptor gas $\Delta N < 0$.

The ratio $-\frac{\Delta N}{N}$ may be also expressed by means of relation

$$-\frac{\Delta N}{N} = \frac{n_s\,\beta M}{n_c\,d\,\rho N_A} \tag{11}$$

where n_s is the number of molecules adsorbed per cm² on saturation, β — the number of electrons retained by one molecule on adsorption, n_c — the number of conduction electrons for one silver atom, M — the atomic mass of silver, ρ — its density, N_A — Avogadro number, d — layer thickness.

In this case, relation (10) becomes

$$d\,\frac{\Delta R}{R} = |\Delta d|\left[\frac{1 + 0.8\,l_\infty/d}{1 + 0.4\,l_\infty/d}\right] - \frac{2}{3}\,\frac{\Delta N}{N} \tag{12}$$

From eq. (12) it results that by the graphical representation of the magnitude $d\,\frac{\Delta R^{\max}_{\text{ads}}}{R}$ function of $\frac{1 + 0.8\,l_\infty/d}{1 + 0.4\,l_\infty/d}$ we shall obtain a straight line with the slope $|\Delta d|$ and the ordinate at the origin $\frac{2}{3}\,\frac{n_s\,\beta M}{n_c\,\rho N_A}$. As it results from figure 6 the data referring to the oxygen chemisorption on thin silver layers, check satisfactorily eq. (12).

The slope of the straight line allows to determine the variation of the layer thickness Δd as being equal to 2.8 Å ; from the intercept we may find the value of the ratio $\frac{\beta}{n_c} = 2.67$.

To this end we used the value $\rho_{Ag} = 1.6$ g/cm^3, $M_{Ag}=108$ found in tables and $n_s = 2.3 \times 10^{15}$ mol/cm^2. This last value, as we shall further show, has resulted from the study of the variation of the thermoelectric power of thin silver layers with the coverage.

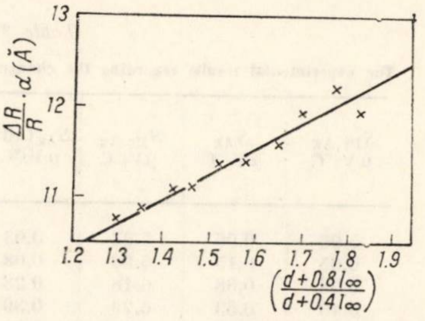


Fig. 6. — Verification of eq. (12) for the silver-oxygen system.

The values obtained for the variation of the layer thickness Δd are in fairly good agreement with those determined by Murgulescu and Ionescu [17] based on similar hypotheses but according to another procedure, i.e. the variation of the tenperature coefficient of the resistance. The evaluation of the contribution of both terms from the right-hand member of eq. (12) shows that the term $\frac{2}{3}\frac{n_s \beta M}{n_c \rho N_A}$ due to the variation of the electron number on chemisorption is higher than that corresponding to the variation of the layer thickness. This means that the variation of the electrical resistance subsequent to chemisorption is mainly due to the variation of the electron number. Thus, in the case of the thin silver layer with thickness $d = 110$ Å we may calculate the variation of the resistance corresponding to the complete coverage with oxygen is due, up to 62%, to the decrease in the number of electrons in the metallic layer while the decrease of the thickness of the metallic layer subsequent to the demetallizing of the surface layer of the metallic film contributes by 38% to the change of the resistance. The value obtained for the ratio $\frac{\beta}{n_c}$ bears witness as to the extent the electron transfer occurs within the chemisorption phenomenon and at the same time is an indication as to the participation of the inner electrons in this transfer.

2. Variation of the thermoelectric power of thin silver layers subsequent to oxygen chemisorption.

Table 2 lists the results of thermoelectromotive force measurements for clean silver layers and with adsorbed gas.

In columns 1 and 3 we present the values of the relative thermoelectromotive forces for clean metallic layers, respective saturated with gas.

---

[17] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1533 (1968).

The absolute thermoelectric power in columns 2 and 4, both for pure layers and for the covered ones, are calculated according to the convention $S_{\mathrm{Pt,Ag}} = S_{\mathrm{Ag}} - S_{\mathrm{Pt}}$. For platinum we consider the value[18] of $-5.9\ \mu\mathrm{V/C}^{\circ}$. By $\Delta S^{\max}_{\mathrm{ads}}$ we have denoted the difference between the thermoelectric

Table 2

The experimental results regarding the change in the thermoelectric power due to chemisorption.

$S_{\mathrm{Pt.Ag}}$ $\mu V/{}^{\circ}\mathrm{C}$	S_{Ag} $\mu V/{}^{\circ}\mathrm{C}$	$S_{\mathrm{Pt.Ag}}$ $\mu V/{}^{\circ}\mathrm{C}$	$S_{\mathrm{Ag}}(\mathrm{ads})$ $\mu V/{}^{\circ}\mathrm{C}$	$-\Delta S^{\max}_{\mathrm{ads}}$ $\mu V/{}^{\circ}\mathrm{C}$	$\frac{-\Delta S^{\max}_{\mathrm{ads}}}{S}$ $\mu V/{}^{\circ}\mathrm{C}$	d Å	$\frac{0.4 l_\infty}{d+0.4 l_\infty}$
5.96	0.06	5.93	0.03	0.03	50.0	45	0.82
6.05	0.15	5.98	0.08	0.07	46.7	60	0.80
6.28	0.38	6.18	0.28	0.10	36.3	86	0.70
6.43	0.53	6.29	0.39	0.14	26.4	110	0.65
6.40	0.50	6.29	0.39	0.11	22.3	141	0.59
6.68	0.78	6.56	0.66	0.12	15.4	205	0.5
6.73	0.83	6.71	0.81	0.02	2.4	242	0.45
6.94	1.04	6.85	0.95	0.09	8.7	285	0.418
6.97	1.17	7.00	1.10	0.07	6.0	376	0.352
7.11	1.21	7.10	1.20	0.01	1.0	473	0.305

power of the pure thin layer and that of the layer wholly covered with gas. From the values of $\Delta S^{\max}_{\mathrm{ads}}$ we have calculated the maximum relative variation of the thermoelectric power subsequent to chemisorption (column 6). In column 7 are listed the values of the thicknesses of thin silver layers.

In view of interpreting the experimental results we have used Kohler's expression [19, 20] for the thermoelectric power of thin layers.

$$S = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3\,|e|E_F}\left\{\frac{d\ln l_\infty}{d\ln E}\left(1-\frac{d\ln\psi}{d\ln x}\right)+\frac{d\ln A}{d\ln E}\right\} \qquad (13)$$

which gives the dependence of the thermoelectromotive force on the layer thickness, by considering that we deal with free electrons and that the films structure does not vary with the layer thickness.

In relation (13) we have used the following notations: E — the electron's energy, A — area of Fermi surface and ψ — Sondheimer function (the significance of the other magnitudes is that previously given).

Sondheimer function ψ may be expressed by the approximate relation

$$\psi = \frac{1}{1+\dfrac{0.4}{x}} \qquad (14)$$

valid for values of x greater than 0.05.

---

[18] G. Borelius, "Handbuch der Metallphysik" vol. 1. Akad. Verlagsges. Leipzig, 1935, p. 321.

[19] E. Justi, M. Kohler and G. Lautz, *Z. Naturforsch.*, **6a** 544 (1951).

[20] E. Justi, M. Kohler and G. Lautz, *Z. Naturforsch.*, **6a**, 456 (1951).

By using logarithms for expression (14) we get

$$\ln \psi = -\ln\left(1+\frac{0.4}{x}\right) \tag{15}$$

and then differentiating with respect to ln x we get

$$\frac{d\ln\psi}{d\ln x} = \frac{0.4\, l_\infty}{d+0.4\, l_\infty} \tag{16}$$

Replacing relation (16) by (13), it results

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|E_F}\left\{\frac{d\ln l_\infty}{d\ln E}\left(1-\frac{0.4\, l_\infty}{d+0.4\, l_\infty}\right)+\frac{d\ln A}{d\ln E}\right\}. \tag{17}$$

Since $\dfrac{d\ln\psi}{d\ln x} = \dfrac{d\ln \rho/\rho_\infty}{d\ln x}$ tends to zero for thick layers, for the compact material with the same defect density, the absolute thermoelectric power gets the form

$$S_0 = \frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|E_F}\left(\frac{d\ln l_\infty}{d\ln E}+\frac{d\ln A}{d\ln E}\right) \tag{18}$$

The difference between relations (17) and (18) leads to

$$S - S_0 = \frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|E_F}\cdot\frac{d\ln l_\infty}{d\ln F}\cdot\frac{0.4\, l_\infty}{d+0.4\, l_\infty} \tag{19}$$

Denoting

$$\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|E_F} = K \tag{20}$$

and

$$\frac{d\ln l_\infty}{d\ln E} = \nu, \tag{21}$$

The connecting relation (19) between S and S_0 becomes

$$S = S_0 + K\,\frac{0.4\, l_\infty}{d+0.4\, l_\infty} \tag{22}$$

The coefficient ν is of 1.6 for silver.[21] Formula (22) shows that the plotting of the values S against $\frac{0.4\, l_\infty}{d + 0.4\, l_\infty}$ leads to a straight line from whose slope and intercept we may estimate S_0 and K respectively. Fig. 7 illustrates even this linear dependence.

Having now the value of $K = 1.6\ \mu V/°C$, by means of relation (20), we may determine the Fermi energy for the solid

$$E_F = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e| K} \tag{23}$$

material with the same defect concentration as the metallic film. In this case we find for $E_F = 5$ eV. Besides, from the representation of relation (22) we determine $S_0 = 2\ \mu V/°C$ for the same metal. These values are somewhat different from those given in the literature[22] ($E_F = 5.5$ eV and $S_0 = 1.3\ \mu V/°C$) because the structure of the thin film is different of that of the solid material.

As it results from figure 8, the thermoelectric power of clean thin layers or covered thin layers decreases with the thickness. The curve cor-

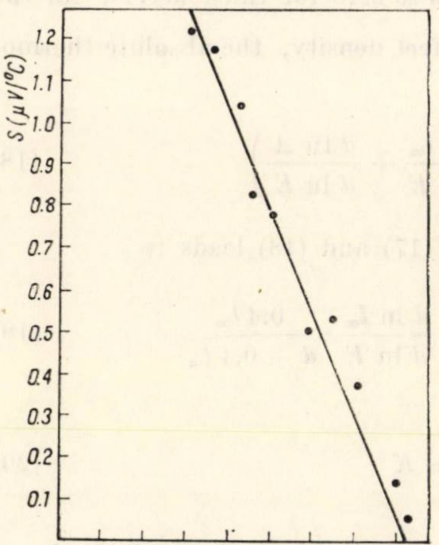


Fig. 7. — Verification of eq. (22) for thin silver layers.

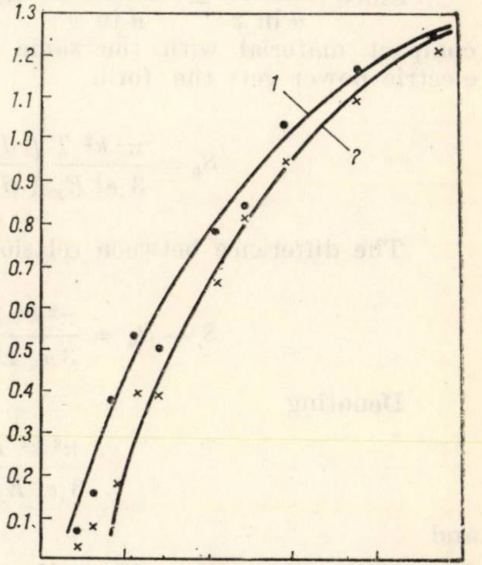


Fig. 8. — Variation of thermoelectric power S *versus* thickness d for thin silver layers with adsorbed oxygen. Curve *1* refers to clean layers; curve *2* — to layers wholly covered by gas.

---

[21] N. F. Mott and E. H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Oxford University Press, London, 1958, p. 305.

[22] Ch. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Tehn-Teoret. Literatury, Moscow, 1957, p. 319.

responding to the covered thin layers is located beneath the curve of the clean thin layers, in other words, due to chemisorption the absolute thermoelectric power is decreasing.

The phenomenon is liable of the following interpretation.

It is well known that for copper, silver, gold, the Fermi sphere intersects the faces (111) of the Brillouin [23] zone. In view of the reasoning's simplification, we have represented in figure 9, a cross-section of the Brillouin zone where the space of the inverse lattice assumed the form of a cube; let 1 be its side. In the same figure we have also represented the Fermi sphere intersecting this zone. The area of the Fermi surface effectively intersecting the Brillouin zone corresponds to the sum of the parts of the Fermi sphere which lie inside the cube since these correspond to the allowed values of energy. The radius of the Fermi sphere is equal in value to the module of the wave vector k. Assuming as valid the approximation of quasi-free electrons – the potential within they move being considered in the origin of energy axes – the energy of an electron is given by relation

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{24}$$

where

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

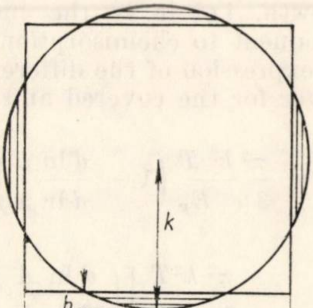


Fig. 9. – Position of Fermi sphere with respect to Brillouin zone.

In accordance with the foregoing, area A of the Fermi surface will be given by the area of the sphere with radius k from which we subtract the area of the four equal spherical caps which go beyond the inner of the cube.

By noticing that the height of the spherical cap is equal to $k - \frac{1}{2}$ and calculating, we get

---

[23] R. J. Weiss, "Solid State Physics for Metallurgist," Pergamon Press, Atomizdat, Moscow, 1968,p. 297.

$$A = 4\,\pi\,k\,(l - k). \tag{25}$$

By means of relations (24) and (25) we can also easily estimate the differential quotient $\frac{d\ln A}{d\ln E}$. We thus obtain

$$\frac{d\ln A}{d\ln E} = \frac{l - 2k}{2(l - k)} \tag{26}$$

The variation domain of the wave number k corresponding to the contact case of the Fermi surface with the faces of the Brillouin zone, as it results from fig. 9, ranges from $\frac{1}{2}$ to $\frac{1\sqrt{2}}{2}$ where, as easily checked, the differential quotient $\frac{d\ln A}{d\ln E}$ is negative.

By deriving expression (26) and considering (24), we obtain

$$\frac{d}{dE}\cdot\frac{d\ln A}{d\ln E} = -\frac{m^*}{2hk}\cdot\frac{l}{(l - k)^2} \tag{27}$$

Relation (27) shows that expression $\frac{d\ln A}{d\ln E}$ decreases with the energy growth, i.e. it is the more negative as the energy is greater. Since, subsequent to chemisorption, the Fermi level decreases, it results that in the expression of the difference between the values of the thermoelectric power for the covered and clean layer.

$$\Delta S_{\mathrm{a\,ds}}^{\max} = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|E_F}\Bigl(1 - \frac{d\ln\psi}{d\ln x}\Bigr)\Bigl[\Bigl(\frac{\mathrm{d}\ln l_\infty}{d\ln E}\Bigr)_{E_F} - \frac{d\ln l_\infty}{d\ln E}\Bigr)_{E_F}\text{clean}\Bigr]$$

$$-\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|E_F}\Bigl[\Bigl(\frac{d\ln A}{d\,\mathrm{lu}\,E}\Bigr)_{F_F} - \Bigl(\frac{d\ln A}{d\ln E}\Bigr)_{E_F}\text{clean}\Bigr] \tag{28}$$

difference

$$\Bigl(\frac{d\ln A}{d\ln E}\Bigr)_{E_F} - \Bigl(\frac{d\ln A}{d\ln E}\Bigr)_{E_F}\text{clean is positive.}$$

To account for the variations of the thermoelectric power due to chemisorption, we have to admit that the value of the differential ratios $\frac{d\ln l_\infty}{d\ln E}$ does not markedly vary subsequent to chemisorption, so that the first term in relation (28) is negligible. Since the bracket in the second term of the same equation, according to the above mentioned, is positive, it results that the variation sign ΔS_{ads} is negative in agreement with experimental data.

From the foregoing, we may write

$$\Delta S_{\mathrm{ads}} \simeq -\frac{\pi^2 k^2 T}{3\,|e|}\left[\left(\frac{d \ln A}{dE}\right)_{E_F} - \left(\frac{d \ln A}{dE}\right)_{E_F} \text{clean}\right] \tag{29}$$

or

$$\Delta S_{\mathrm{ads}} \simeq -\frac{\pi^2 k^2 T}{3\,|e|}\left(\frac{d^2 \ln A}{dE^2}\right) \tag{30}$$

The variation of the Fermi energy ΔE_F may be easily obtained from

$$\Delta E_F = \frac{2}{3}\,\frac{h^2}{m^*}\left(\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{1}{gV}\right)^{2/3} N^{-1/3}\,\Delta N \tag{31}$$

where N is the number of electrons in the thin layer, while V its volume. Introducing this results into (30) we get

$$\Delta S_{\mathrm{ads}} = \frac{\pi^2 k^2 T}{g\,|e|}\left(\frac{d^2 \ln A}{dE^2}\right)_{E_F}\frac{h^2}{m^*}\left(\frac{3}{4\pi}\cdot\frac{1}{gV}\right)^{2/3} N^{-1/3}\,\Delta N \tag{32}$$

and

$$\frac{\Delta S_{\mathrm{ads}}}{S} = \frac{\dfrac{1}{3}\,E_F\left(\dfrac{d^2 \ln A}{dE^2}\right)_{E_F}\dfrac{h^2}{m^*}\left(\dfrac{3}{4\pi}\cdot\dfrac{1}{gV}\right)^{2/3} N^{-1/3}\,\Delta N}{\left(\dfrac{d \ln l_\infty}{d \ln E}\right)_{E_F}\cdot\dfrac{d}{d + 0.4\,l_\infty} + \left(\dfrac{d \ln A}{d \ln E}\right)_{E_F}} \tag{33}$$

or

$$\frac{\Delta S_{\mathrm{ads}}}{S} = \text{const. } \Delta N. \tag{34}$$

Relations (33) and (34) justify fairly well the initial linear parts of the curves giving the dependence of the relative variation of the thermoelectric power with the coverage (fig. 10) for various layer thicknesses.

As regards the dependence of the maximum relative variation of she thermoelectromotive force on the layer thickness, this may be easily ttressed by introducing relation (16) into (33). We thus get

$$\frac{\Delta S^{\max}_{\mathrm{ads}}}{S} = \frac{\dfrac{1}{3}\,E_F\left(\dfrac{d^2 \ln A}{d^2\,E}\right)_{E_F}\cdot\dfrac{h^2}{m^*}\left(\dfrac{3}{4\pi}\cdot\dfrac{1}{gV}\right)^{2/3} N^{-1/3}\,\Delta N_{\max}}{\left(\dfrac{d \ln l_\infty}{d \ln E}\right)_{E_F}\dfrac{d}{d + 0.4\,l_\infty} + \left(\dfrac{d \ln A}{d \ln E}\right)_{E_F}} \tag{35}$$

Taking account that $V =$ surface. xd, the expression (35) gets the general form

$$\frac{\Delta S_{\text{ads}}^{\max}}{S} = \frac{A}{d^{2/3}\left(B\,\dfrac{d}{a+d} + C\right)}, \tag{36}$$

a formula which accounts for the decrease in the ratio $\dfrac{\Delta S_{\text{ads}}^{\max}}{S}$ with layer

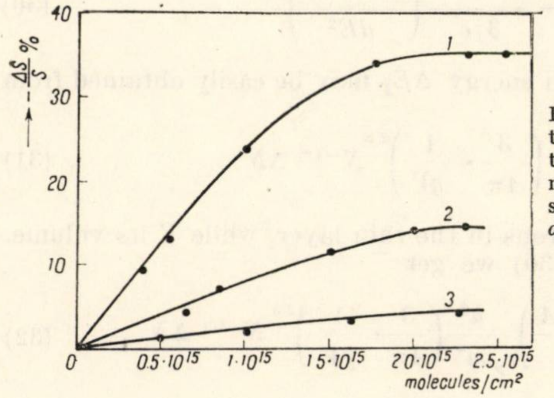


Fig. 10. — Relative variation of the thermoelectromotive force of thin silver layers function of the number of oxygen molecules adsorbed on cm². For curve *1*, $d = 86$ Å, for curve *2*, $d = 205$ Å and for curve *3*, $d = 376$ Å.

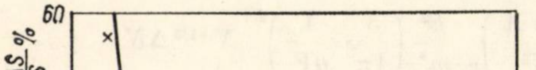


Fig. 11. — Relative variation of the thermoelectric power *versus* thickness of the thin silver layers wholly covered by oxygen.

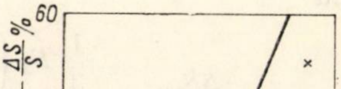


Fig. 12.—Dependence of the eelative variation fo thermoelectric power on the relotive variation of resistence for the silver-oxigen system.

thickness, A, B, C and a being constants whose significance results from the comparison of relations (36) with (35). The plotting of $\frac{\Delta S_{\text{ads}}^{\text{max}}}{S}$ against the layer thickness d (fig. 11) leads to a curve with the form given by eq. (36).

The important contribution of the electronic transfer accompanying chemisorption at modifications, brought about experimentally, of the values of electrical resistance and thermoelectric power, may be pointed out on the basis of the connection existing among relative variations of thes emagnitudes. As seen from fig. 12, the plotting of $-\frac{\Delta S_{\text{ads}}^{\text{max}}}{S}$ function of $\frac{\Delta R_{\text{ads}}^{\text{max}}}{R}$ leads to a straight line with a slope equal to -2.5.

CONCLUSIONS

— The authors have carried out the study of the changes of the electrical resistance and thermoelectric power of thin silver layers subsequent to oxygen chemisorption.

— The obtained data show that the phenomena mainly responsible for the modification of the above electrical properties, subsequent to chemisorption are : the electronic transfer accompanying this phenomenon and the demetallizing.

Revue Roumaine de Chimie, 16, *11*, 1673 – 1681 (1971)

STUDY ON THE CHEMISORPTIVE PROPERTIES OF THIN METALLIC LAYERS BY MEANS OF ELECTRICAL RESISTANCE AND THERMOELECTRIC POWER VARIATION. II[1]

COPPER-OXYGEN SYSTEM

SANDA FĂTU

Centre of Physical Chemistry of the Ministry of Education, str. Galaţi 31,
Bucharest, Romania

Received May 13, 1971

The paper presents the results obtained on studying the oxygen chemisorption on thin copper layers. Experimental data are interpreted in terms of the hypothesis of electronic transfer and of demetallizing.

As a sequel to our research dealing with the chemisorption properties of thin metallic layers, we point in the present note to the results obtained in studying the oxygen chemisorption on thin copper layers. As in previous contributions, [1,2] referring to the surface interaction of the oxygen with thin silver layers, in order to follow up the modifications undergone by adsorbant due to the surface contact with the gaseous atmosphere, we have chosen the methods of the variation of electrical resistance and thermoelectric power. The choice of copper as adsorbant is justified by the its zone structure which allows the Fermi surface to cross faces (111) of the Brillouin zone as in the case of silver. As for silver we could emphasize the contribution of the electronic transfer accompanying chemisorption, for the variation of the above properties, we expect a similar behaviour for copper. This similitude should have stressed the general character of the behaviour of metals for which the Fermi surface crosses the Brillouin zone on the chemisorption of simple gases.

EXPERIMENTAL

For the experimental research of the oxygen chemisorption on thin copper films we used the experimental device previously described.[1,2]

---

[1] D. Cismaru, E. Segal and S. Fătu, *Rev. Roumaine Chim.*, (in print).

[2] D. Cismaru, E. Segal and S. Fătu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 161 (1970).

We have carried out :

a. determinations of the electrical resistance of uncovered thin copper layers *versus* layer thickness,
b. determinations of the maximum variation of the electrical resistance of thin copper layers subsequent to chemisorption,
c. determinations of the thermoelectric power of thin copper layers *versus* layer thickness,
d. determinations of the maximum variation of thermoelectric power of thin copper layers subsequent to chemisorption,
e. determination of the variation of thermoelectric power versus surface coverage.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Variation of the electrical resistance of thin copper layers subsequent to oxygen chemisorption.

Table 1 gives the experimental results referring to the change in the electrical resistance of thin copper layers due to their interaction with the oxygen chemisorption (by "ads" we have denoted the resistances respectively resistivities of thin layers after adsorption).

Table 1

Experimental results regarding the change in the electrical resistance due to chemisorption

R (Ω)	ρ Ωcm.10^{-6}	R_{ads}^{max} Ω	ρ_{ads}^{max} Ω cm 10^{-6}	d (Å)	$\rho \cdot d$ Ω A^{-2} 10^4	$\frac{\Delta R_{ads}^{max}}{R}$ %	$\frac{\Delta R_{ads}^{max}}{R} \cdot d$	$\frac{d+0.8\, l_\infty}{d+0.4\, l_\infty}$
70.3	9.37	94.5	12.6	40	3.75	34.5	13.8	1.79
32.2	6.75	38.7	8.12	63	4.25	20.3	12.8	1.71
25.6	6.4	30.2	7.6	75	4.8	18.0	13.5	1.67
12.5	4.1	14.1	4.62	98	4.0	12.7	12.4	1.61
10.8	4.33	11.9	4.77	120	5.2	10.2	12.3	1.56
7.4	3.74	8.0	4.05	151	5.64	8.3	12.5	1.50
4.41	3.16	4.66	3.33	251	6.8	6.6	12.1	1.42
3.24	2.73	3.38	2.85	253	6.9	4.4	11.5	1.41
2.0	2.55	2.06	2.63	385	9.82	3.0	11.6	1.28
1.7	2.57	1.74	2.63	456	11.7	2.5	11.8	1.25

As for thin silver layers, the experimental data allow to estimate the resistivity ρ_∞ and the mean free path 1_∞ of the bulk compact material with the same defect density as the thin layer. To this end we use the relation deduced according to Fuchs — Sonderheimer [3] theory

$$\rho d = \rho_\infty d + 0{,}4\, l_\infty \rho_\infty \qquad (1)$$

where d is the layer thickness and ρ the resistivitivy of the thin layer. The applicability of eq. (1) is graphically illustrated in figure 1.

---

[3] E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.*, **1**, 1 (1952).

From the slope and the intercept of the straight line we may determine the values ρ_∞ and l_∞; $\rho_\infty = 1.85 \times 10^{-6}\,\Omega$.cm and $l_\infty = 380$ Å, which may be compared with the values corresponding to the bulk solid material [4]

$$\rho_{\mathrm{cu}} = 1.70 \times 10^{-6}\ \Omega.\mathrm{cm} \text{ and } l_{\mathrm{cu}} = 424\ \text{Å}$$

We have further studied the variation of the resistivity of thin copper layers on complete oxygen coverage. The plot of the resistivity of thin layers and of those wholly covered points to its increase due to adsorption (fig. 2).

The graphical representation of the values $\frac{\Delta R^{\max}_{\mathrm{ads}}}{R}$ *versus* layer thickness leads to a curve whose shape is shoun in figure 3 ; $\frac{\Delta R^{\max}_{\mathrm{ads}}}{R}$ is always a positive quantity.[5]

This change of the electrical resistance of thin copper layers due to chemisorption may be explained by applying the theory of free electrons in metals as well as of the Fuchs — Sondheimer theory referring to the dependence of the resistance of thin layers on the layer thickness. For the relative resistance variation the following expression will be obtained

$$\frac{\Delta R^{\max}_{\mathrm{ads}}}{R} = -\frac{\Delta d}{d}\left[\frac{1 + 0{,}8\, l_\infty/d}{1 + 0.4\, l_\infty/d}\right] - \frac{2}{3}\frac{\Delta N}{N} \tag{2}$$

where $\frac{\Delta R^{\max}_{\mathrm{ads}}}{R} > 0$ and $\Delta d < 0$ since due to adsorption the layer thickness decreases owingto demetallizing, while oxygen, as acceptor gas, $\Delta N < 0$. The ratio $-\frac{\Delta N}{N}$, as seen in[2], may be expressed by means of

$$-\frac{\Delta N}{N} = \frac{n_s \beta M}{n\, \mathrm{d}\, \rho N_A} \tag{3}$$

where the atomic weight mass of copper $M_{\mathrm{Cu}} = 63.5$, the copper density $\rho_{\mathrm{Cu}} = 8.94$ g/cm^3, Avogadro number $N_A = 6.023 \times 10^{\,23}$, and n_s, i.e. the number of oxygen molecules adsorbed on cm^2 on saturation, is of $2.45 \times 10^{\,15}$ mol/cm^2. This last value has been obtained by studying the dependence of the relative variation of thermoelectric power due to chemisorption, on the coverage degree. Coefficient β stands for the number of electrons retained by one molecule on adsorption, while n_c, the number of conduction electrons assigned to one copper atom.

---

[4] H. Mayer, "Structure and Properties of Thin Films" ed. C. A. Neugebauer J. B. Newkir, D. A. Vermilyen, John Wiley and Sons. Inc., New York and London, 1959, p. 229.

[5] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine. Chim.*, **13**, 1533 (1968).

In these conditions relation (2) may also be written as

$$d\cdot\frac{\Delta R_{\mathrm{ads}}^{\max}}{R}=|\Delta d|\left(\frac{1+0{,}8\,l_\infty/d}{1+0{,}4\,l_\infty/d}\right)+\frac{2}{3}\,\frac{n_s\beta M}{n_c\rho N_A} \tag{4}$$

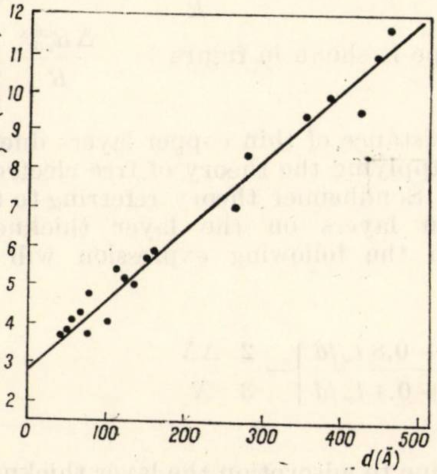


Fig. 1. — Test of eq. (1) for copper layers.

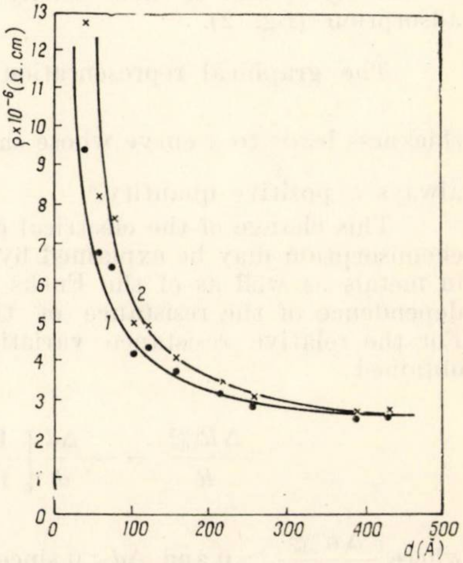


Fig. 2. — Variation of the thin copper layers electrical resistivity with thickness: 1 – clean layers; 2 – wholly oxygen covered by layers.

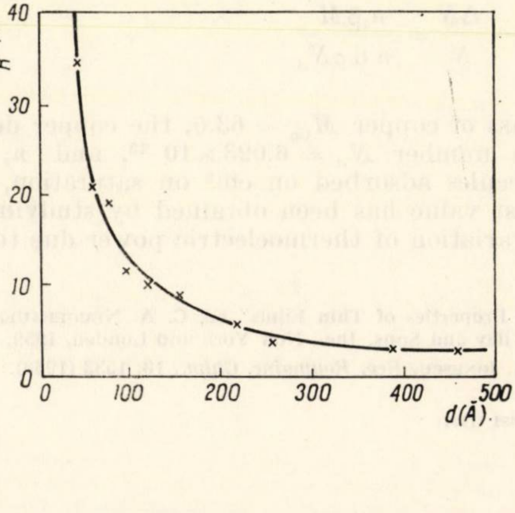


Fig. 3. — Relative variation of the electrical resistance *versus* thickness for thin copper layers wholly covered by oxygen.

The plotting of $\frac{\Delta R_{\text{ads}}^{\max}}{R} \cdot d$ against $\frac{1 + 0,8\, l_\infty/d}{1 + 0,4 l_\infty/d}$ leads to a straight line (fig. 4) from whose slope and intercept, one may determine the values of the change in the layer thickness Δd and of the expression $\frac{2n_s \beta M}{3n_c \rho N_A}$. The ratio $\frac{\beta}{n_c}$ may be estimated from the last expression.

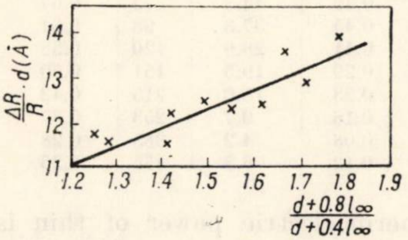


Fig. 4.—Test of eq. (4) for copper-oxygen system.

Thus, for the system copper — oxygen we find $\Delta d = 4$ Å and $\frac{\beta}{n_c} = 3.3$. The value obtained for the ratio $\frac{\beta}{n_c}$ bears witness as to the significant extent, the electronic transfer occurs in the chemisorption phenomenon as against the only change in the layer thickness (demetallizing).

This conclusion is in agreement with calculations carried out by Forstmann and Heine[6] referring to the surface states of electrons in metals with bands *d*. Using a calculus method based on the pairing of wave functions inside the crystal with the solutions of Schrödinger equation in vacuum off surface, they find for the face (100) of a metal with cubic face centered lattice, a surface state to which, in the case of copper, a value situated by 5—6 eV beyond the Fermi limit will correspond. In accordance with authors' predictions, the surface level should be sensitive on gas contamination of the surface layer due to chemisorption.

2. Variation of the thermoelectric power of thin copper layers subsequent to oxygen chemisorption

The experimental results referring to the change in the termoelectric power of thin copper layers due to oxygen chemisorption are listed in table 2.

By $S_{\text{Pt},\text{Cu}}$ and $S_{\text{Pt},\text{Cu}}$(ads) we have denoted the relative thermoelectric power for clean and respectively wholly gas-covered layers. S_{Cu} and S_{Cu} (ads) represent the absolute thermoelectric power calculated on the basis of convention $S_{\text{Pt},\text{Cu}} = S_{\text{Cu}} - S_{\text{Pt}}$. For platinum we considered the value[7] of $S_{\text{Pt}} = -5.9$ μV/C. Column 6 gives the relative variations of the thermoelectric power on complete coverage of copper layers with thickness *d* found in column 7.

---

[6] F. Forstmann and M. Heine, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 25, 1419 (1970).

[7] G. Borelius, "Handbuch der Metallphysik", Vol. 1, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1935, p. 321.

Table 2

Experimental results regarding the change in the thermoelectric power due to chemisorption

$S_{\mathrm{Pt,Cu}}$ $\mu V/°C$	S_{Cu} $\mu V/°C$	$S^{\max}_{\mathrm{Pl,Cu(ads)}}$ $\mu V/°C$	$S^{\max}_{\mathrm{Cu,(ads)}}$ $\mu V/°C$	$-\Delta S^{\max}_{\mathrm{ads}}$ $\mu V/°C$	$\frac{-S\Delta^{\max}_{\mathrm{ads}}}{S}$ %	d	$\frac{0.4\ l_\infty}{d+0.4\ l_\infty}$
6.97	1.07	6.35	0.45	0.62	57.5	40	0.79
7.07	1.17	6.53	0.63	0.54	46.1	63	0.71
7.01	1.11	6.52	0.62	0.49	44.3	75	0.67
7.12	1.22	6.63	0.77	0.45	37.3	98	0.61
7.32	1.42	6.91	1.01	0.41	28.9	120	0.56
7.40	1.50	7.11	1.21	0.29	19.5	151	0.50
7.44	1.54	7.21	1.31	0.23	15.0	215	0.42
7.54	1.64	7.38	1.48	0.16	9.7	253	0.37
7.87	1.97	7.79	1.89	0.08	4.2	385	0.28
7.90	2.0	7.78	1.88	0.12	6.3	456	0.25

From the variation of the thermoelectric power of thin layers with the layer thickness we may determine the Fermi energy. The relation expressing the dependence of thermoelectric power on the layer thickness assumes the form

$$S = S_0 + k\nu \frac{0{,}4\, l_\infty}{d + 0{,}4\, l_\infty} \tag{5}$$

where S_0 — is the thermoelectric power of the solid material with the same defect density as the thin layer, ν — the differential ratio $\frac{d \ln l_\infty}{d \ln F}$, E — the electrons energy, and K — a constant that may be related to the Fermi energy by relation

$$K = \frac{\pi^2 k^2 T}{3\,|e|\,E_F} \qquad \text{hence } E_F = \frac{\pi^2 k^2 T}{3\,|e|\,K} \tag{6}$$

where k — is the Boltzmann constant, T — the absolute temperature and e — the electron load. Coefficient ν has the values[8] of 1.4 for copper.

The plotting of the S values against $0.4\ l_\infty/(d + 0.4\ l_\infty)$ leads to a straight line from whose slope and intercept at origin E_F and S_0 may be estimated. Figure 5 gives the straight line corresponding to the thermoelectric power of thin copper layers with the layer thickness.

As above mentioned, we obtain:

$$S_0 = 2.4\ \mu\mathrm{V/°C}$$

$$K = 1.3\mu\mathrm{V/°C}$$

$$E_F = 6\ \ \mathrm{eV}.$$

---

[8] N. F. Mott and E. H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Oxford University Press, London 1958, p. 305.

The values of the thermoelectric power S_0 and Fermi energy E_F determined experimentally from the study of the thermoelectric properties of thin films differ from those given in the literature [9] ($S_0 = 1.5$ μV/°C, $E_F = 7$ eV) because the thin films structure is markedly differing from that of the solid material.

The plotting of the values of thermoelectric power for clean and wholly gas-covered copper layers *versus* layer thickness leads to curves (1) and (2) from figure 6. For every value of layer thickness, the values of the thermoelectric power of covered layers are smaller than those corresponding to the clean layer.

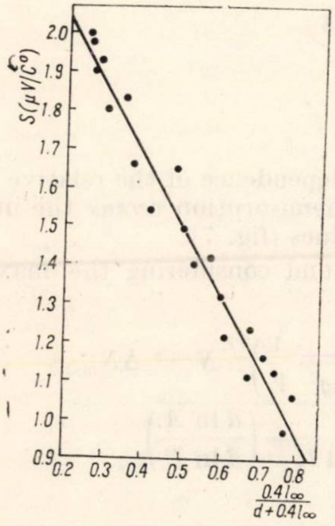


Fig. 5. — Test of eq. (5) for thin copper layers.

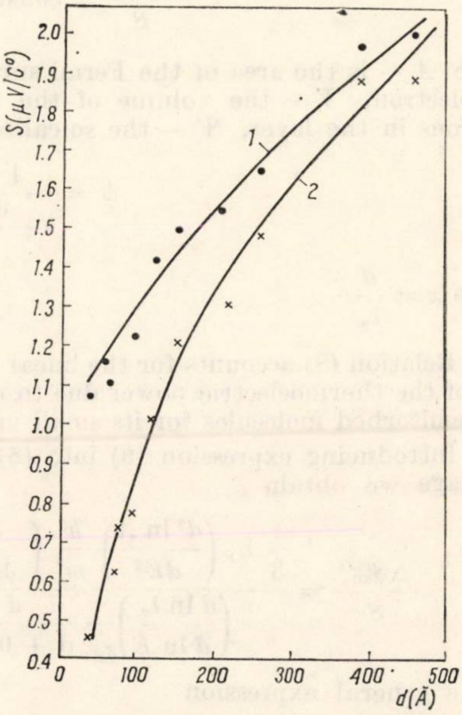


Fig. 6. — Thermoelectric power (S) variation *versus* thickness (d) for thin copper layers with adsorbed oxygen. Curve *1* refers to clean layers, curve *2* — to layers wholly covered by gas.

The decrease in the thermoelectric power of thin copper layers due to the oxygen adsorption may be interpreted analogously with the decrease in the thermoelectric power of silver layers [2] due to oxygen chemisorption. The phenomenon is a consequence of the fact that the Fermi surface is in contact with the Brillouin zone and that, due to adsorption, the Fermi energy decreases.

---

[9] Ch. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Gas Izd. Tehn.-Teoret. Literatury, Moscow, 1957, p. 319.

The relative variation of the thermoelectric power of a metallic layer, due to chemisorption, as previously shown,[2] is given by

$$\frac{\Delta S_{\mathrm{ads}}}{S}=\frac{\frac{1}{3}E_F\left(\frac{d^2\ln A}{dE^2}\right)_{E_F}\frac{h^2}{m^*}\left(\frac{3}{4\pi g}\frac{1}{V}\right)^{2/3}N^{-1/3}\,\Delta N}{\left(\frac{d\ln l_\infty}{d\ln E}\right)_{E_F}\left(1-\frac{d\ln\psi}{d\ln x}\right)+\left(\frac{d\ln A}{d\ln E}\right)_{E_F}} \tag{7}$$

or

$$\frac{\Delta S_{\mathrm{ads}}}{S}=\mathrm{const.}\,\Delta N. \tag{8}$$

where A — is the area of the Fermi surface, m^* — the effective mass of the electron, V — the volume of the thin layer, N — the number of electrons in the layer, Ψ — the so-called Sondheimer function given by

$$\psi=\frac{1}{1+\frac{0,4}{x}} \tag{9}$$

where $x=\frac{d}{l_\infty}$

Relation (8) accounts for the linear dependence of the relative variation of the thermoelectric power due to chemisorption *versus* the number of chemisorbed molecules for its small values (fig. 7).

Introducing expression (9) into (8) and considering the maximum coverage we obtain

$$\frac{\Delta S_{\mathrm{ads}}^{\max}}{S}=\frac{\frac{1}{3}E_F\left(\frac{d^2\ln A}{dE^2}\right)\frac{h^2}{m^*}\left(\frac{3}{4\pi g}\cdot\frac{1}{V}\right)^{2/3}N^{-1/3}\,\Delta N_{\max}}{\left(\frac{d\ln l_\infty}{d\ln E}\right)_{E_F}\cdot\frac{d}{\mathrm{d}+0.4\,l_\infty}+\left(\frac{d\ln A}{d\ln E}\right)_{E_F}} \tag{10}$$

or the general expression

$$\frac{\Delta S_{\mathrm{ads}}^{\max}}{S}=\frac{A}{d^{2/3}\left(B\frac{\mathrm{d}}{d+a}+C\right)} \tag{11}$$

where A, B, C and a are constants whose significance results from the comparison with the previous relation.

The study of the variation of function $\frac{\Delta S_{\mathrm{ads}}^{\max}}{S}$ with respect to d, based on relation (11) leads to a graphical representation in accordance with experimental data (fig. 8).

By examining the correlation existing among the relative maximum variation of the thermoelectric power — $\frac{\Delta S_{\mathrm{ads}}^{\max}}{S}$ and $\frac{\Delta R_{\mathrm{ads}}^{\max}}{R}$ we find a linear dependence (fig. 9) with the slope value equal to − 2.8. For the same system Blänsdorf and Lautz[10] have found − 3.3.

The linear dependence is an additional indication as to the contribution of the electronic transfer in the oxygen chemisorption on copper layers.

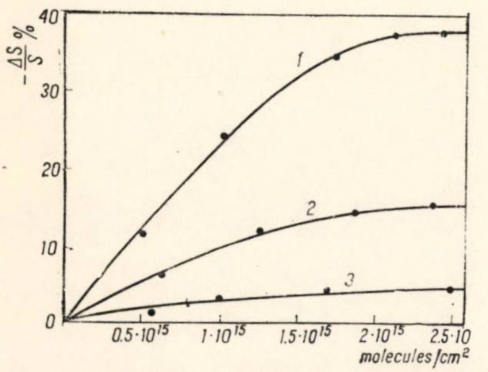


Fig. 7. — Relative variation of thermoelectric power of thin copper layers *versus* number of oxygen molecules adsorbed on cm^2.

For curve 1, d = 98 Å, for curve 2, d = 215 Å and for curve 3, d = 385 Å

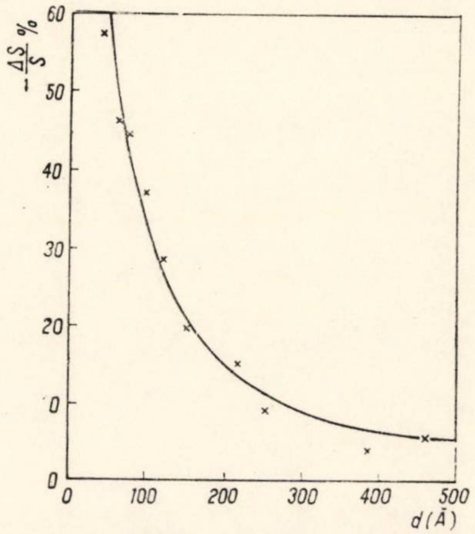


Fig. 8. — Relative variation of thermoelectric power *versus* thickness of the thin copper layers wholly covered by oxygen.

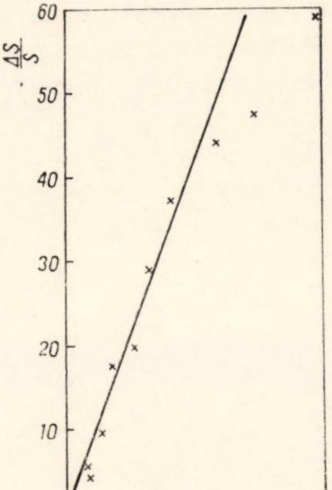


Fig. 9. — Dependence of the relative variation of thermoelectric power in the relative variation resistance for the copper-oxygen system.

---

[10] K. Blänsdorf and G. Lautz, *Z. Naturforsch*, **17 a**, 339 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1683–1688 (1971)

STUDY ON THE CHEMISORPTIVE PROPERTIES OF THIN METALLIC LAYERS BY MEANS OF ELECTRICAL RESISTANCE AND THERMOELECTRIC POWER VARIATION. III[1,2]

COPPER-CARBON MONOXIDE SYSTEM

D. CISMARU, E. SEGAL and SANDA FĂTU

Received May 13, 1971

The results obtained in the study of carbon monoxide chemisorption on thin copper layers are presented. The experimental data are interpreted in the hypothesis that the phenomenon should be conditioned by the concomitant action of the electronic interaction and of the demetallizing.

In previous papers we have presented the experimental results of the study carried out for chemisorption processes of the oxygen on thin metallic silver [1] and copper [2] layers by using the methods of the change in the electrical resistance and the thermoelectric power. In view of a more thorough study, we have carried on the experimental research using another gas with another electronic structure, i.e. the carbon monoxide. The investigations have shown that both the electrical resistance and the thermoelectric power of silver layers are not affected by the carbon oxide chemisorption.

The resistance and the thermoelectric power of thin copper layers are found to be strongly influenced by the carbon oxide chemisorption.

EXPERIMENTAL

The experimental device is similar to that used in.[1,3] The gas required by chemisorption has been obtained with a similar experimental device, but with calcium oxalate used as gas generator. The following measurements have been carried out:

— determination of the resistance and thermoelectric power of clean copper layers,

— determination of the resistance and thermoelectric power of copper layers covered on saturation by carbon oxide,

— determination of thermoelectric power at various coverage degrees with carbon oxide.

---

[1] D. Cismaru, E. Segal and S. Fătu, *Rev. Roumaine Chim.*, (in print).

[2] S. Fătu, *Rev. Roumaine Chim.*, (in print).

[3] D. Cismaru, E. Segal and S. Fătu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 161 (1970).

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 lists the experimental results referring to the variation of the resistance of copper layers subsequent to carbon oxide chemisorption. The magnitudes bearing index "ads" refer to the wholly gas-covered layers.

Table 1

The experimental results regarding the change in the electrical resistance due to chemisorption.

R Ω	ρ $\Omega.\text{cm}10^{-6}$	$R_{\text{ads}}^{\max}$ Ω	$\rho_{\text{ads}}^{\max}$ $\Omega.\text{cm}10^{-6}$	d (Å)	ρd Ω Å^2 10^4	$\frac{\Delta R_{\text{ads}}^{\max}}{R}$ %	$\frac{\Delta R_{\text{ads}}^{\max}}{R} \cdot d$	$\frac{d+0.8l_\infty}{d+0.4l_\infty}$
56.3	8.44	70.4	10.65	45	3.8	25.2	11.3	1.77
45.5	7.89	55.1	9.67	52	4.1	21.2	11.0	1.75
22.6	5.3	25.7	6.02	70	3.7	13.7	9.6	1.69
14.4	5.1	15.7	5.56	106	5.4	9.1	9.7	1.59
8.6	3.79	9.17	4.04	132	5.0	6.7	9.8	1.57
6.67	3.6	7.03	3.80	162	5.83	5.4	9.8	1.48
3.4	3.1	3.5	3.19	275	8.5	3.1	8.8	1.36
2.3	2.7	2.36	2.77	350	9.43	2.6	8.5	1.30
1.6	2.26	1.67	2.31	420	9.5	1.9	9.1	1.27
1.7	2.5	1.74	2.55	442	11.10	2.0	8.2	1.25

The dependence of the resistivities of thin, wholly gas-covered layers on the layer thickness is graphically represented in figure 1. For each layer thickness, the resistivities of thin covered layers are higher than the resistivities of clean thin layers.

As expected, the maximum relative resistance variation during chemisorption is positive $\frac{\Delta R_{\text{ads}}^{\max}}{R} > 0$. The plotting of the ratio $\frac{\Delta R_{\text{ads}}^{\max}}{R}$ against layer thickness leads to the curve given in figure 2.

The relative resistance variations are especially smaller as the layer thickness increases. Thus, for very thin films ($d = 50$ Å) the maximum relative resistance variation reaches 22% while for thick films ($d = 500$ Å) the variation is only of 2%.

The experimental data verify also for this system the equation

$$d \cdot \frac{\Delta R_{\text{ads}}^{\max}}{R} = |\Delta d| \left(\frac{1 + 0.8\, l_\infty / d}{1 + 0.4\, l_\infty / d} \right) + \frac{2}{3} \frac{n_s \beta M}{n_c \rho N_A} \tag{1}$$

inferred by means of a free electron theory and of the Fuchs-Sondheimer theory on the dependence of the layer resistance on the thickness.

In relation (1), $|\Delta d|$ stands for the variation of layer thickness due to demetallizing, l_∞ — the mean free path of electrons in the solid material with the same defect density as the thin layer, M — atomic mass, N_A — Avogadro number, n_s — number of carbon monoxide molecules adsorbed on surface unit, β – number of electrons retained by one molecule on adsorption, n_c – number of conduction electrons assigned to one copper atom.

The plotting of $d\,\dfrac{\Delta R^{\max}_{\text{ads}}}{R}$ against $\dfrac{1 + 0.8\,l_\infty/d}{1 + 0.4\,l_\infty/d}$ leads to a straight line from whose slope and intercept we may determine $|\Delta d|$ respectively $\dfrac{2}{3}\,\dfrac{n_s\,\beta\,M}{n_c\,\rho\,N_A}$.

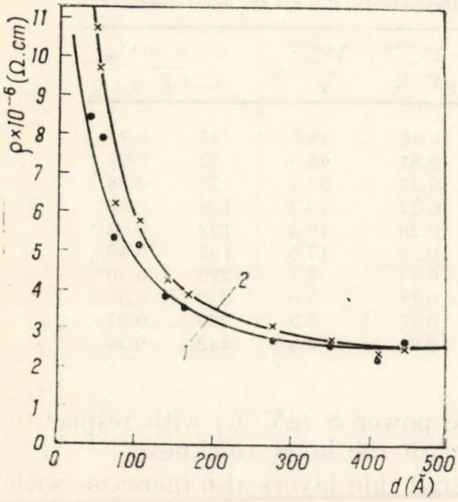


Fig. 1. – Variation of the thin copper layers electrical resistivity with thickeness: 1-clean layers, 2-wholly carbon monoxide-covered layers.

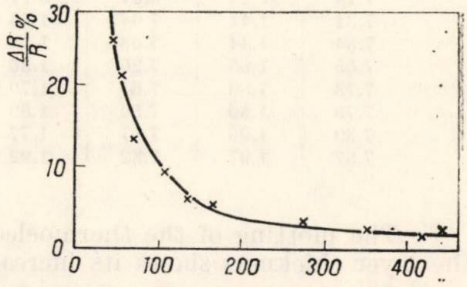


Fig. 2. – Relative variation of the electrical resistance versus thickness for thin copper layers wholly covered by carbon monoxide.

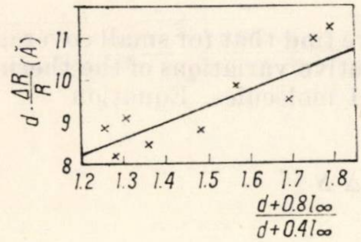


Fig. 3. – Test of eq. (1) for the copper-monoxide system.

For the system copper – carbon monoxide $\Delta d = 3.7$ Å and $\dfrac{2}{3}\,\dfrac{n_s\,\beta\,M}{n_c\,\rho\,N_A} = 3.8$ Å. In this equality, the only unknown magnitudes are β and n_c, therefore the ratio $\dfrac{\beta}{n_c}$ may be determined as equal to 2.9.

Calculating the values of both terms of eq. (1), we find that also for these systems the resistance variation is mainly due to the change in the electron number and less to the layer demetallizing.

The resistance measurements have been followed by thermoelectric power measurements. Data referring to these measurements are given in table 2.

Table 2

The experimental results regarding the change in the thermoelectrical power due to chemisorption.

$S_{\mathrm{Pb.Cu}}$ µV/°C	S_{Cu} µV/°C	$S_{\mathrm{PbCu\,(ads)}}$ µV/°C	$S_{\mathrm{Cu(ads)}}$ µV/°C	$-\Delta S^{\max}_{\mathrm{ads}}$ µV/°C	$\frac{-\Delta S^{\max}_{\mathrm{ads}}}{S}$ %	d Å	$\frac{0.4\,l_{\infty}}{d+0.4\,l_{\infty}}$
6.88	0.98	6.40	0.50	0.48	48.5	45	0.77
7.03	1.13	6.51	0.51	0.51	45.0	52	0.74
7.14	1.24	6.67	0.77	0.47	38.1	70	0.68
7.31	1.41	7.04	1.14	0.27	19.2	106	0.59
7.34	1.44	7.08	1.18	0.26	18.3	132	0.53
7.55	1.65	7.26	1.36	0.29	17.5	162	0.48
7.73	1.83	7.6	1.70	0.13	7.1	275	0.36
7.70	1.80	7.59	1.69	0.11	5.9	350	0.30
7.80	1.90	7.67	1.77	0.13	7.2	420	0.27
7.87	1.97	7.82	1.92	0.05	2.5	442	0.26

The plotting of the thermoelectric power S (µV/°C) with respect to the layer thickness shows its increase with the layer thickness.

The thermeoelectric power of covered thin layers also increases with the layer thickness, however, with values smaller than those corresponding to the clean thin layers (fig. 4).

Other measurements have followed up the relative variation of the thermoelectric power with respect to the number of carbon monoxide molecules adsorbed on surface unit (fig. 5).

By examining the slope of the curves, we find that for small coverages there is a linear dependence between the relative variations of the thermoelectric power and the number of adsorbed molecules. Equation

$$\frac{\Delta S_{\mathrm{ads}}}{S} = \text{const.}\ \Delta N \qquad (2)$$

is therefore checked for this system, too.

On maximum coverage the dependence no longer holds. The curve from figure 6 is obtained by plotting the maximum relative variation against the layer thickness. As in the case of silver-oxygen and copper-oxygen systems, we obtain a linear dependence of the maximum relative variations $\frac{\Delta R^{\max}_{\mathrm{ads}}}{R}$ versus $\frac{\Delta S^{\max}_{\mathrm{ads}}}{S}$, a fact which confirms once more the significant occurrence of the electronic factor in chemisorption processes (fig. 7).

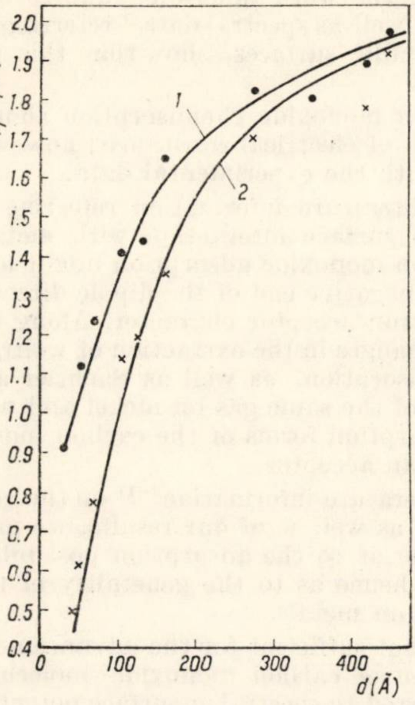


Fig. 4. – Thermoelectric power S variation *versus* thickness d for thin copper layers with adsorbed carbon monoxide.

Curve *1* refers to clean layers; curve *2* – to layers wholly gas-covered.

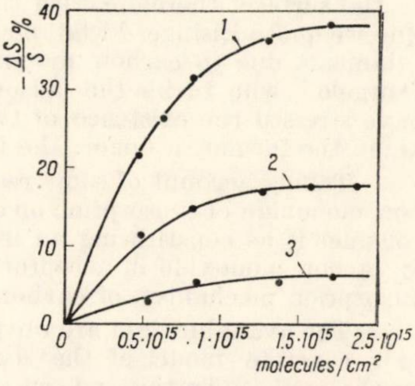


Fig. 5. – Relative variation of thermoelectric power of thin copper layers *versus* number of carbon monoxide molecules adsorbed on cm².

For curve *1*, $d = 70$ Å, for curve *2*, $d = 162$ Å and for curve *3*, $d = 350$ Å.

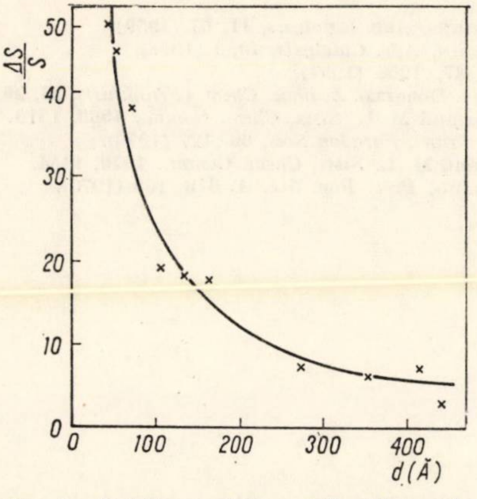


Fig. 6. – Relative variation of the thermoelectric power *versus* thickness of the thin copper layers wholly covered by carbon monoxide.

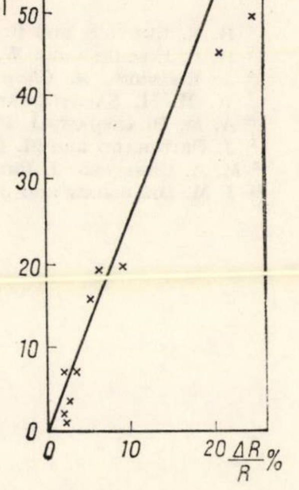


Fig. 7. – Dependence of the relative variation of thermoelectric power on the relative variation of resistance for the copper-carbon monoxide system.

Some variation measurements of the work function [4] due to carbon oxide chemisorption on metals, as well as spectral data [5] referring to carbon monoxide interaction with metallic surfaces, show that this gas should operate as electron donor.

Under such conditions the carbon monoxide chemisorption should be accompanied by a negative variation of electrical resistance; however, such a conclusion is in disagreement with the experimental data.

A more careful analysis of the literature information referring to the behaviour of carbon monoxide in surface interaction with metals, has shown that in some cases the carbon monoxide adsorption might lead to surface dipolar formations, with the negative end of the dipole directed to the surface, therefore with the electron acceptor character. Along the line we quote Eisinger [6] who refers to changes in the extraction of wolfram filaments due to carbon monoxide adsorption, as well as Sachtler and Dorgelo [7] who tackle the adsorption of the same gas on nickel and who have stressed the existence of two adsorption forms of the carbon monoxide: the former, a donor, the latter, an acceptor.

Taking account of some recent literature information[8-11] on the carbon monoxide chemisorption on copper, as well as of our results, we may consider it as constituting an indication as to the adsorption possibility of carbon monoxide in acceptor form, hence as to the generality of the adsorption mechanism of carbon oxide on metals.

The available data are obviously not sufficient for the advancement of a concrete model of the disposition of carbon monoxide molecules on the surface. To this end, we are referred to spectral or surface potential variation studies which would allow to get a minute picture of the surface interaction between carbon oxide and copper.

---

[4] R. V. Culvert and F. C. Tompkins, *Adv. Catalysis*, **11**, 67 (1959).

[5] R. P. Eischens and W. A. Pliskin, *Adv. Catalysis*, **10**, 1 (1968).

[6] J. Eisinger, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1206 (1957).

[7] W. M. H. Sachtler and D. I. H. Dorgelo, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **25**, 29 (1960).

[8] A. M. Bradshaw, J. Pritchard and M. L. Sims, *Chem. Comm.*, **1968**, 1519.

[9] J. Pritchard and M. L. Sims, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 427 (1970).

[10] M. A. Chesters, J. Pritchard and M. L. Sims, *Chem. Comm.*, **1970**, 1454.

[11] I. M. Bradshaw and J. Pritchard, *Proc. Roy. Soc. A*, **316**, 169 (1970).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1689–1701 (1971)

THE KINETICS OF CONSECUTIVE ELECTROCHEMICAL REACTIONS INVOLVING THE ADSORPTION OF AN INTERMEDIATE

D. GEANĂ and I. C. RĂDUCANU

Polytechnic Institute, Str. Polizu 1, Bucharest, Romania

Received May 11, 1971

This paper deals kinetically with a general electrode process — in stationary conditions — taking place in two consecutive transfer stages, involving the adsorption of an intermediate. The kinetics of the process was analysed in adsorption conditions of the Langmuir, respectively Temkin type. The problem was tentatively generalized obtaining relations from which, in particular cases, one can find the equations corresponding to the two types of adsorption.

In numerous practical cases the electrode processes imply the transfer of several electrons. This transfer can take place through consecutive reactions, the most frequent case being the process which is displayed in two stages, each of these supposing the participation of a single electron. Such a consecutive transfer pattern may be rendered by :

$$\begin{array}{c} A \rightleftharpoons B + e \\ B \rightleftharpoons C + e \\ \hline A \rightleftharpoons C + 2e \end{array} \tag{1}$$

Vetter[1,2] obtained the equation of the current in stationary conditions, for the whole process which takes place in two stages, in the form :

$$i = 2 \cdot \frac{\exp\left[(\alpha_1 + \alpha_2) f\eta\right] - \exp\left[-(2 - \alpha_1 - \alpha_2) f\eta\right]}{\dfrac{1}{i_{02}} \cdot \exp\left[\alpha_1 f\eta\right] + \dfrac{1}{i_{01}} \exp\left[-(1 - \alpha_2) f\eta\right]} \tag{2}$$

Hurd[3] extended the kinetic treatment to the case of electron transfer in *n* consecutive stages, while Fraser and Barradas[4] describe a sim-

---

[1] K. J. Vetter, *Z. Naturforsch.*, **7a**, 328, (1952); **8a**, 823 (1953).

[2] K. J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin, 1961, p. 129, 421.

[3] R. M. Hurd, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 327 (1962).

[4] G. H. Fraser and R. G. Barradas, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 462 (1965).

plified method to calculate the Tafel slopes in the case of successive electrochemical reactions. Delahay[5] makes a general survey of the field till 1965, Losev and Gorodetsky[6] present the case of consecutive reactions in three stages, and still more recently Plonski[7] analyses the case of electrode reactions in two consecutive stages in transitory conditions (unstationary). The mentioned works study consecutive electrode processes which do not suppose the adsorption of the intermediate.

The importance of the adsorption of the intermediates in the electrochemical reactions has been underlined especially in Gileadi's and Conway's[8,9] works.

In the case of some consecutive charge transfer processes the adsorption of the intermediates has been considered to interpret the mechanism of electrode reactions of hydrogen,[10–12] iron,[11–13] copper,[14–16] cadmium[17] and the electrochemical oxidation of oxalic acid.[18]

This paper presents a kinetic analysis of a general electrode process — for stationary stage conditions — process taking place in two consecutive transfer stages, implying the adsorption of an intermediate. In these conditions the process has the following pattern :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B_{ad} + e \qquad \text{(I)}$$

$$B_{ad} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C + e \qquad \text{(II)}$$

$$A \rightleftharpoons C + 2e \qquad \text{(III)}$$

For the deduction of the kinetic equations, corresponding to the pattern I—III, one admits the following assumptions :

— the mass-transfer is rapid (the diffusion polarization is negligible)

---

[5] P. DELAHAY, "Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience Publ., New York, 1965.

[6] V. V. LOSEV and V. V. GORODETSKY, *Elektrokhimiya*, **3**, 1071 (1967).

[7] I. H. PLONSKI, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 944, 1968 (1969); **117**, 1048 (1970).

[8] E. GILEADI and B. E. CONWAY in ,,Modern Aspects of Electrochemistry" No. 3, Ed. J. O'M. BOCKRIS and B. E. CONWAY, Butterworths, London, 1964, Ch. 5, p. 347.

[9] E. GILEADI, "Electrosorption", Plenum Press, New York 1967; *J. Electroanalyt. Chem.*, **11**, 137 (1966).

[10] H. GERISCHER and W. MEHL, *Z. Elektrochem.*, **59**, 1049 (1955).

[11] J. O'M. BOCKRIS and H. KITA, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 676 (1961).

[12] F. M. DONAHUE and K. NOBE, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 682 (1967).

[13] S. ASAKURA and K. NOBE, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 19 (1971).

[14] J. O'M. BOCKRIS and H. KITA, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 928 (1962).

[15] J. W. SCHULTZE, *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, **74**, 705 (1970).

[16] a) I. C. RĂDUCANU and W. J. LORENZ, *Electrochim. Acta*, **16**, 1143 (1971). b) I. C. RĂDUCANU and I. A. ATANASIU, Sesiunea de comunicări ştiinţifice a Institutului Politehnic din Bucureşti, 10—12 April, 1971.

[17] K. E. HEUSLER and L. GAISER, *J. Electrochem, Soc.*, **117**, 762 (1970).

[18] I. A. ATANASIU and D. GEANA, *Rev. Chim.*, (Bucureşti), **22**, 513 (1971).

— the process is not accompanied by coupled chemical reactions, and

— the effects of the double electric layer on the electrode's potential or on the concentration of the reactants at the interface are negligible (inactive electrolyte excess).

The influence of the intermediate's adsorption is then considered for Langmuir conditions (the free standard adsorption energy is independent of θ) and Temkin conditions (the free standard adsorption energy is dependent on θ).

One also makes a generalization of the problem to obtain finally a kinetic equation containing the two adsorption types (Langmuir and Temkin).

1. KINETIC EQUATIONS IN LANGMUIR TYPE ADSORPTION CONDITIONS

In the case of Langmuir type adsorption one admits that :

— the surface of the electrode is homogeneous,

— the intermediate is chemisorbed occuppying only one center on the electrode's surface,

— the adsorbed species are motionless on the surface, and

— the covering of the surface with other species than B_{ad} is negligible.

The equations of currents (rate) corresponding to stages I and II are then :

$$i_1^L = Fk_1 a_A (1-\theta).\ \exp.\ [\alpha_1^L f\varepsilon] - Fk_{-1}\theta \exp\ [-(1-\alpha_1^L) f\varepsilon] \tag{3}$$

$$i_2^L = Fk_2\, \theta.\ \exp\ [\alpha_2^L f\, \varepsilon] - Fk_{-2}\, a_C (1-\theta) \exp\ [-(1-\alpha_2^L) f\varepsilon] \tag{4}$$

in which k_i stands for speed constants, not depending on ε and θ or :

$$i_1^L = I_1 (1-\theta) - I_{-1}\, \theta \tag{5}$$

$$i_2^L = I_2\theta - I_{-2} (1-\theta) \tag{6}$$

where :

$$I_1 = Fk_1 a_A \exp\ [\alpha_1^L f\varepsilon] \tag{7}$$

$$I_{-1} = Fk_{-1} \exp\ [-(1-\alpha_1^L) f\varepsilon] \tag{8}$$

$$I_2 = Fk_2 \exp\ [\alpha_2^L f\varepsilon] \tag{9}$$

$$I_{-2} = Fk_{-2}\, a_C \exp\ [-(1-\alpha_2^L) f\varepsilon] \tag{10}$$

The total speed of process III is given by relation:

$$i^L = i_1^L + i_2^L \tag{11}$$

The stationary state is characterized by condition [2]:

$$i_1 = i_2 \tag{12}$$

By equating equations (5) and (6), one obtains:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2} \tag{13}$$

or taking into consideration relations 7–11:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_1 a_A \exp\,[\alpha_1^L f\varepsilon] + k_{-2}\, a_C \exp\,[-(1-\alpha_2^L) f\varepsilon]}{k_{-1} \exp\,[-(1-\alpha_1^L) f\varepsilon] + k_2 \exp\,[\alpha_2^L f\varepsilon]} \tag{14}$$

Equation (14) represents the Langmuir type adsoprtion isotherm describing the dependency of the covering degree on the potential and the activity of the substances (initial and final) in the conditions of a stationary state, for process III.

If the coverage (θ) is extracted from the isotherm formula (13) and is introduced into equation (11) one obtains the total current not depending on θ:

$$i^L = 2\cdot\frac{I_1 I_2 - I_{-1} I_{-2}}{I_1 + I_{-1} + I_2 + I_{-2}} \tag{15}$$

or

$$i^L = 2F\,\frac{k_1 k_2 a_A \exp\,[(\alpha_1^L + \alpha_2^L) f\varepsilon] - k_{-1} k_{-2} a_C \exp\,[-(2-\alpha_1^L-\alpha_2^L) f\varepsilon]}{k_1 a_A \exp[\alpha_1^L f\varepsilon] + k_{-1}\exp[-(1-\alpha_1^L) f\varepsilon] + k_2 \exp[\alpha_2^L f\varepsilon] + k_{-2} a_C \exp[-(1-\alpha_L^2) f\varepsilon]} \tag{16}$$

This expression is similar to that given by Gerischer and Mehl [10] and Vetter [2] for the reactions of the hydrogen electrode according to Volmer-Heyrovsky's mechanism.

The equation can be brought to simpler forms for some particular cases. Vetter [2] discussed in this sense four cases which, for the mechanism I–III, correspond to: $I_1 \gg I_2,\ I_{-1},\ I_{-2}$;

$$I_2 \gg I_1,\ I_{-1},\ I_{-2};\ I_{-1} \gg I_1,\ I_2,\ I_{-2};\ I_{-2} \gg I_1,\ I_2,\ I_{-1}.$$

Also equation (16) simplifies for very positive potentials (and $\alpha_1^L = \alpha_2^L = \alpha^L$), when the rates of the cathodic reactions (in reverse) are negligible :

$$i_a^L = 2F\frac{k_1 k_2 a_A}{k_1 a_A + k_2}\exp\left[\alpha^L f \varepsilon\right] \tag{17}$$

for which the Tafel slope is :

$$\left(\frac{\partial\,\varepsilon}{\ln i_a^L}\right)_{a_A} = \frac{1}{\alpha^L f} = \frac{RT}{\alpha^L F} \tag{18}$$

and the reaction order, [2] *versus* the activity of substance A, for process III, is given by expression :

$$n_A^L = \left(\frac{\partial \ln i_a^L}{\partial \ln a_A}\right)_\varepsilon \tag{19}$$

For $k_1 \gg k_2$, $n_A^L = 0$, and for $k_2 \gg k_1$, $n_A^L = 1$.

Similarly for very negative potentials, when the reaction rates towards the anode are negligible, expression (16) may be written :

$$i_c^L = -\,2F\frac{k_{-1}\,k_{-2}\,a_C}{k_{-1} + k_{-2}\,a_C}\cdot\exp\left[-\,(1-\alpha^L) f\varepsilon\right] \tag{20}$$

for which the Tafel slope is $-\dfrac{RT}{(1-\alpha^L)\,F}$, and the reaction order, *versus* substance C is $n_C^L = 1$, for $k_{-1} \gg k_{-2}$, respectively $n_C^L = 0$, for $k_{-2} \gg k_{-1}$.

The isotherm (14) presents the same limitations as the classical Langmuir isotherm, and can be applied with a good approximation only to systems in which the coverage by the adsorbed intermediate has values much lower than ($\theta < 0.1$) or much higher than ($\theta > 0.9$). [8,9]

2. KINETIC EQUATIONS FOR TEMKIN TYPE ADSORPTION

2.1. THE FREE STANDARD ADSORPTION ENERGY VARIES LINEARLY WITH θ

The experimental data on adsorption in gaseous phase and on the adsoption of hydrogen at the electrode, emphasized a variation of the adsorption heat (ΔH_{ad}) with the coverage.

For the range $0.2<\theta<0.8$, considering a linear variation $\Delta H_{\mathrm{ad}}-\theta$, Temkin[19] has suggested a new isotherm which explains the deviations noticed when applying Langmuir's isotherm for real systems.

For the process I—III one can consider that :

— the intermediary is in a chemisorbed state occupying only one center on the surface of the electrode,

— the coverage of the electrode by the adsorbed intermediate is $0.2<\theta<0.8$,

— the free standard adsorption energy varies linearly with the covering degree :

$$\Delta G_{\theta}^{0} = \Delta G_{\theta=0}^{0} + rRT\theta \tag{21}$$

in which the parameter r is given by the following relation :

$$r = \frac{1}{RT}\cdot\frac{d(\Delta G_{\theta}^{0})}{d\theta} \tag{22}$$

— the adsorption is activated and therefore a change of ΔG_{θ}^{0} will determine a proportional variation of the free standard activation energy $(\Delta G_{\theta}^{0\neq})$ for the adsoption and desorption stages.[8,9] One can then write :

$$\Delta G_{\theta}^{0\neq} = \Delta G_{\theta=0}^{\neq} + \beta rRT\theta \tag{23}$$

— for mean covering degrees $(0.2 < \theta < 0.8)$, as compared to exponential terms in θ, the pre-exponential terms θ respectively $1-\theta$ of the rate equations i_1^T and i_2^T can be neglected, because the latter influence to the greatest extent the value of the currents.[20,8,13]

Accordingly, the equations of the currents corresponding to stages I and II become now :

$$i_1^T = Fk_1a_A\cdot\exp[\alpha_1^T f\varepsilon]\cdot\exp[-\beta r\theta] - Fk_{-1}\exp[-(1-\alpha_1^T)f\varepsilon]\cdot\exp[(1-\beta)r\theta] \tag{24}$$

$$i_2^T = Fk_2.\exp[\alpha_2^T f\varepsilon]\cdot\exp[(1-\beta)r\theta] - Fk_{-2}a_c\exp[-(1-\alpha_2^T)f\varepsilon]\cdot\exp[-\beta r\theta] \tag{25}$$

in which the terms not depending on the potential and the coverage were included in the rate constants k_i.

---

[19] M. I. Temkin, *Zhur. fiz. Khim.*, **15**, 296 (1941).

[20] R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1053 (1958).

Considering expressions 7–10 with α^T instead of α^L the equations (24), (25), take the form :

$$i_1^T = I_1 \exp\left[-\beta r\theta\right] - I_{-1} \exp\left[(1-\beta) r\theta\right] \tag{26}$$

$$i_2^T = I_2 \exp\left[(1-\beta) r\theta\right] - I_{-2} \exp\left[-\beta r\theta\right] \tag{27}$$

The total current (i^T) for process III will be given, according to relation (11), by the following equation :

$$i^T = (I_1 - I_{-2}) \exp\left[-\beta r\theta\right] + (I_2 - I_{-1}) \exp\left[(1-\beta) r\theta\right] \tag{28}$$

In stationary conditions ($i_1^T = i_2^T$) it results that :

$$\exp(r\theta) = \frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2} \tag{29}$$

or

$$\exp(r\theta) = \frac{k_1 a_A \exp\left[\alpha_1^T f\varepsilon\right] + k_{-2} a_c \exp\left[-(1-\alpha_2^T) f\varepsilon\right]}{k_{-1} \exp\left[-(1-\alpha_1^T) f\varepsilon\right] + k_2 \exp\left[\alpha_2^T f\varepsilon\right]} \tag{30}$$

Equation (30) represents Temkin type adsorption isotherms for process III, in stationary conditions, for a linear variation $\Delta G_\theta^0 - \theta$.

By replacing expression (29) in (28) one obtains :

$$i^T = (I_1 - I_{-2}) \cdot \left[\frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2}\right]^{-\beta} + (I_2 - I_{-1}) \cdot \left[\frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2}\right]^{1-\beta} \tag{31}$$

which re-arranged becomes :

$$i^T = 2\,\frac{I_1 I_2 - I_{-1} I_{-2}}{I_{-1} + I_2} \cdot \left[\frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2}\right]^{-\beta} \tag{32}$$

or

$$i^T = 2\,\frac{I_1 I_2 - I_{-1} I_{-2}}{(I_1 + I_{-2})^{\beta} (I_{-1} + I_2)^{1-\beta}} \tag{33}$$

Taking into account expressions (7) to (10) one obtains the equation of the entire current for the adsorption of the intermediate in Temkin conditions :

$$= 2F\,\frac{k_1 k_2 a_A \exp\left[(\alpha_1^T + \alpha_2^T) f\varepsilon\right] - k_{-1} k_{-2} a_c \exp\left[-(2 - \alpha_1^T - \alpha_2^T) f\varepsilon\right]}{\{k_1 a_A \exp[\alpha_1^T f\varepsilon] + k_{-2} a_c \exp[-(1-\alpha_2^T) f\varepsilon[\}^{\beta} \cdot \{k_{-1} \exp[-(1-\alpha_1^T) f\varepsilon] + k_2 \exp[\alpha_2 f\varepsilon]\}^{1-\beta}} \tag{34}$$

The expression (34) represents at the same time the equation of the polarization curve $i - \varepsilon$, for process III. The use of relation (34) for the interpretation of the experimental data in the given form, is difficult, but for some special cases it can be simplified.

a) Thus for a sufficiently positive ε (high anodic overvoltage) one can neglect the terms corresponding to cathodic reactions in expression (34) when i^T becomes:

$$i_a^T = 2F \frac{k_1 k_2\, a_A \exp\,[(\alpha_1^T + \alpha_2^T) f\varepsilon]}{\{k_1^\beta a_A^\beta \cdot \exp\,[\alpha_1^T \beta f\varepsilon]\} \cdot \{k_2^{1-\beta} \exp\,[(\alpha_2^T - \alpha_2^T \beta)\, f\varepsilon]\}} \tag{35}$$

or

$$i_a^T = 2Fk_1^{1-\beta} \cdot k_2^\beta\, a_A^{1-\beta} \cdot \exp\,[(\alpha_1^T - \alpha_1^T \cdot \beta + \alpha_2^T \cdot \beta) f\varepsilon] \tag{36}$$

For $\alpha_1^T = \alpha_2^T = \alpha^T$ and $k_1^{1-\beta} \cdot k_2^\beta = k'$, equation (36) can be written in the form:

$$i_A^T = 2Fk'\, a_A^{1-\beta} \cdot \exp\,[\alpha^T . f\varepsilon] \tag{37}$$

The Tafel slope corresponding to process III is in this case $\dfrac{1}{\alpha^T . f}$ $\left(\text{or } \dfrac{RT}{\alpha^T . F}\right)$.

The reaction order is given by expression:

$$n_A^T = \left(\frac{\partial \ln i_a^T}{\partial \ln a_A}\right)_\varepsilon = 1 - \beta \tag{38}$$

As a rule $0 < \beta < 1$ and consequently n_A^T is < 1.

b) For a sufficiently negative ε (high cathodic overvoltages) one can neglect the terms corresponding to anodic reactions in expression (34) and thus i^T becomes:

$$i_c^T = -\,2F \frac{k_{-1}\, k_{-2}\, a_C \exp\,[-(2 - \alpha_1^T - \alpha_2^T) f\varepsilon]}{\{k_{-2}^\beta a_C^\beta \exp\,[-(\beta - \alpha_2^T \cdot \beta) f\varepsilon]\} \{k_{-1}^{1-\beta} \cdot \exp\,[-(1 - \alpha_1^T - \beta + \alpha_1^T \beta) f\varepsilon]\}} \tag{39}$$

or

$$i_c^T = -\,2Fk_{-1}^\beta \cdot k_{-2}^{1-\beta} \cdot a_C^{1-\beta} . \exp\,[-(1 - \alpha_2^T + \alpha_2^T \cdot \beta - \alpha_1^T . \beta) f\varepsilon] \tag{40}$$

For $\alpha_1^T = \alpha_2^T = \alpha^T$ and $k_{-1}^\beta . k_{-2}^{1-\beta} = k''$, equation (40) takes the form:

$$i_c^T = -\,2Fk'' a_B^{1-\beta} . \exp\,[-(1 - \alpha^T) f\varepsilon] \tag{41}$$

In this case the Tafel slope corresponding to process III is $-\dfrac{1}{(1-\alpha^T)f}\left(\text{or} -\dfrac{RT}{(1-\alpha^T)\;F}\right)$, and the reaction order is given by expression :

$$n_C^T = \left(\frac{\partial \ln i_c^T}{\partial \ln a_C}\right)_\varepsilon = 1 - \beta \tag{42}$$

which is also < 1.

Equations (37)—(38), respectively (41)—(42), allow thus the comparison of the experimental data with those predicted by theoretical analysis.

2.2. THE FREE STANDARD ADSORPTION ENERGY VARIES ACCORDING TO A CERTAIN FUNCTION WITH θ

One has noticed that for certain practical systems the adsorption heat does not vary linearly with the covering but according to a more complicated function.

In this case the dependency of the free standard absorption energy on the covering degree will be expressed by relation :

$$\Delta G_\theta^0 = \Delta G_{\theta=0}^0 + RT \cdot g(\theta) \tag{43}$$

Considering also the activated adsorption, the free standard activation energy is :

$$\Delta G_\theta^{0\neq} = \Delta G_{\theta=0}^{0\neq} + \beta RT \cdot g(\theta) \tag{44}$$

Taking into account the new form of dependency of $\Delta G_\theta^{0\neq}$ on θ, equations (26) and (27) become :

$$i_1^T = I_1 \exp\left[-\beta g(\theta)\right] - I_{-1} \exp\left[(1-\beta)\, g(\theta)\right] \tag{45}$$

$$i_2^T = I_2 \exp\left[(1-\beta)\, g(\theta)\right] - I_{-2} \exp\left[-\beta g(\theta)\right] \tag{46}$$

in which the equation of the isotherm has the following form :

$$\exp\left[g(\theta)\right] = \frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2} \tag{47}$$

where I_i' s are given by relations (7) to (10), with α_i^T.

The expression (47) represents the adsorption isotherm in stationary conditions, for the variation of ΔG_θ^0 with the covering degree, according to a certain function $g(\theta)$.

The equation of the current, (34), is not modified, showing that the final expression of the speed does not depend on the form of function $g(\theta)$. On the contrary, the variation of the covering with the potential and the activity of the substances depends on the type of function $g(\theta)$, as it results from the comparison of the isotherm's equations (29) and (47).

3. GENERAL KINETIC EQUATIONS

Taking into account the influence of the adsorption of the intermediate formed in a consecutive transfer process, the influence which appears by the change of the covering degree of the surface, as well as by the variation of the free standard adsorption energy, the expression for the currents for stages I—II takes the general form :

$$\begin{aligned} i_1 = Fk_1 a_A (1-\theta) \exp [\alpha_1 f\varepsilon].\exp [-\beta g(\theta)] - \\ - Fk_{-1}\theta \exp [-(1-\alpha_1) f\varepsilon].\exp [(1-\beta)\, g(\theta)] \end{aligned} \tag{48}$$

$$\begin{aligned} i_2 = Fk_2\theta \exp [\alpha_2 f\varepsilon]\cdot \exp [(1-\beta)\cdot g(\theta)] - \\ - Fk_{-2} a_c (1-\theta) \exp [-(1-\alpha_2) f\varepsilon]\cdot \exp [-\beta\, g(\theta)] \end{aligned} \tag{49}$$

or

$$i_1 = I_1 (1-\theta)\cdot \exp [-\beta g(\theta)] - I_{-1}\theta\cdot \exp\ [(1-\beta)\ g(\theta)] \tag{50}$$

$$i_2 = I_2 \theta\cdot \exp [(1-\beta)\, g(\theta)] - I_{-2} (1-\theta) \exp [-\beta g(\theta)] \tag{51}$$

in which I_i's have the significance of relations (7) to (10) with $\alpha = \alpha_i$.

For stationary conditions, $i_1 = i_2$, one obtains an isotherm such as :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp [g(\theta)] = \frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2} \tag{52}$$

The expression for the entire current ($i = i_1 + i_2$), as the variable θ can no longer be eliminated, is :

$$i = 2\theta \exp [(1-\beta)\, g(\theta)].\frac{I_1 I_2 - I_{-1} I_{-2}}{I_1 + I_{-2}} \tag{53}$$

or

$$i = 2(1-\theta)\exp\left[-\beta g(\theta)\right]\cdot\frac{I_1I_2 - I_{-1}I_{-2}}{I_{-1}+I_2} \tag{54}$$

From the general expressions (52—54) the equations for the special cases of the Langmuir and respectively Temkin type adsorption may be inferred.

a) For $\theta < 0.1$ or $\theta > 0.9$, when $g(\theta) \to 0$ (meaning that ΔG^0_θ does not vary with θ), equation (52) becomes:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1}+I_2} \tag{13a}$$

which is identical to the Langmuir type isotherm (13).

In these conditions the expressions of currents (53), (54) take the form:

$$i = 2\theta\cdot\frac{I_1I_2 - I_{-1}I_{-2}}{I_1 + I_{-2}} = 2(1-\theta)\frac{I_1I_2 - I_{-1}I_{-2}}{I_{-1}+I_2} \tag{55}$$

By combining equations (55) with (13a) the current equation for Langmuir conditions (15) is found again:

$$i^L = 2\frac{I_1I_2 - I_{-1}I_{-2}}{I_1 + I_{-1} + I_2 + I_{-2}} \tag{15a}$$

b) For $0.2 < \theta < 0.8$ and $g(\theta) = r\theta$ (hence ΔG^0_θ varies linearly with θ) the ratio $\frac{\theta}{1-\theta} \to 1$ and consequently the isotherm becomes:

$$\exp(r\theta) = \frac{I_{-1}+I_2}{I_1 + I_{-2}} \tag{29a}$$

an expression identical to the Temkin type isotherm (29). Then expressions (53) and (54) of the currents may be approximated by

$$i \simeq = 2\exp\left[(1-\beta)r\theta\right]\cdot\frac{I_1I_2 - I_{-1}I_{-2}}{I_1 + I_{-2}} \simeq 2\exp\left[-\beta r\theta\right]\cdot\frac{I_1I_2 - I_{-1}I_{-2}}{I_{-1}+I_2} \tag{56}$$

By replacing $\exp(r\theta)$ of equation (29a) in equations (56) one obtains the current equation for the previously deduced (32)—(34) Temkin conditions:

$$i^T \simeq 2\,\frac{I_1I_2 - I_{-1}I_{-2}}{I_{-1}+I_2}\cdot\left[\frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1}+I_2}\right]^{-\beta} \tag{32a}$$

c) For $0.2 < \theta < 0.8$ and $g(\theta)$ being a function (nonlinear) according to which ΔG_θ^0 varies with θ, the ratio $\frac{\theta}{1-\theta} \to 1$, (tending to 1), the expression (52) takes the form:

$$\exp\,[g(\theta)] = \frac{I_1 + I_{-2}}{I_{-1} + I_2} \tag{47a}$$

identical to expression (47).

The equations of currents (53) and (54) may be accordingly approximated:

$$i \simeq 2\exp\,[(1-\beta)\,g(\theta)]\,.\,\frac{I_1I_2 - I_{-1}I_{-2}}{I_1 + I_{-2}} \simeq 2\exp\,[-\,\beta g(\theta)]\cdot\frac{I_1I_2 - I_{-1}I_{-2}}{I_{-1} + I_2} \tag{57}$$

By eliminating θ between equations (57) and (47) one obtains the expression of the current given by relation (32a), confirming the statement that the total rate of the process does not depend on the form of the function $g(\theta)$.

CONCLUSIONS

1) The kinetic treatment of a general electrode process occurring in two consecutive charge transfer stages, in stationary conditions, and that implies the adsorption of an intermediate has been performed. The adsorption phenomenon determines important changes of the process rate as compared to the case when the adsorption of the intermediate is not considered.

2) The equations of the isotherms describing the dependency of the coverage on the potential and the activity of the reacting substances, as well as the equations of the polarization curves $i = f(\varepsilon)$ have been established. Treatment includes also the adsorption of the intermediate in Langmuir and Temkin conditions.

3) A generalization of the problem of the intermediate's adsorption has been obtained and relations enabling to find, for special cases, equations corresponding to the adsorption in Langmuir, respectively Temkin conditions, have been established.

LIST OF SYMBOLS

ε — electrode potential

η — overvoltage

α_i — charge transfer coefficient

α_i^L, α_i^T — particular values of α for Langmuir, respectively Temkin adsorption conditions

F — Faraday's constant
R — gas constant
T — temperature
f — constant ($= F/RT$)
i — total current density
i_{01}, i_{02} — exchange current density
i_1, i_2 — current density for step I, respectively II
i_i^L, i_i^T — current density for Langmuir, respectively Temkin adsorption conditions
i_a, i_c — anodic, catodic current density respectively
I_i, I_{-i} — expressions defined by relations 7—10
k_i, k_{-i} — rate constants for the forward and reverse reactions in steps I and II
θ — coverage of the electrode surface with intermediate (B_{ad})
a_A, a_C — activity of substance A, respectively C in the bulk of the solution
n_i^L, n_i^T — electrochemical reactions orders, of substance *i*, for Langmuir, or Temkin adsorption conditions
ΔH_{ad} — heat of adsorption
$\Delta G_\theta^0, \Delta G_{\theta=0}^0$ — standard free energies of adsorption at coverage θ, and on the free surface ($\theta = 0$) respectively. (The standard state has been chosen as that corresponding to $\theta = 0$).
$\Delta G_\theta^{0\neq}, G_{\theta}^{0\neq}{}_0$ — standard energies of activation for the adsorption and desorption steps, at coverage θ, and $\theta = 0$ respectively.
r — parameter defined by relation 22
β — proportionality constant ($0 < \beta \leqslant 1$) which has the significance of a symmetry factor of the energy barrier for activation controlled adsorption.
$g(\theta)$ — a function of θ, defined by relation 43.

Revue Roumaine de Chimie, 16, *11*, 1703–1709 (1971)

HYDROGEN PHOTOSORPTION ON THIN ZINC OXIDE FILMS

MIHAELA CONSTANTINESCU and E. SEGAL

Institute of Physical Chemistry
str. Dumbrava Roşie 23, Bucharest, Romania

Received February 3, 1971

The paper presents the results obtained while studying the influence of UV irradiation ($\lambda = 365$ mμ) on the chemisorptive properties of thin zinc oxide films in contact with hydrogen. The authors used the method of the electrical resistance variation of the films.

We have already shown[1] the results obtained when studying the hydrogen chemisorption on thin zinc oxide films. The purpose of the present paper is to study the modifications in the chemisorptive properties of zinc oxide films after irradiation in the fundamental absorption band ($\lambda = 365$ mμ).

EXPERIMENTAL

The high vacuum device, with the working cell, the hydrogen introduction system and the irradiation system have been described.[1-3]

The zinc oxide films were prepared by oxidizing in air at 450° the metal zinc films, obtained by vaccum evaporation.

The measurements of the electrical resistance variations have been made in differend conditions of irradiation and in the dark. During the measurements, the film was maintainet at room temperature. Before the experiments, the zinc oxide films were degassed for 5 hours at 450°, and then brought at room temperature. After that, the initial value of the electrical resistance of the film becomes reproducible, so that it is possible to use the same film for different types of experiments and to compare the results obtained.

RESULTS AND DISCUSSIONS

For determining the irradiation influence on the variation of the electrical resistance of thin zinc oxide films in contact with hydrogen,

[1] M. Constantinescu and E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **16,** 801 (1971).
[2] E. Segal and M. Teodorescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13,** 1449 (1968).
[3] E. Segal and M. Teodorescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12,** 75 (1967).

different types of measurements were performed. The way for realizing the experiments is shown in table 1.

The measurements are differentiated by the vacuum treatment (table 1, 2nd column) and by the state of dark or irradiation of the film at the moment of hydrogen introduction (3rd column). The variation of the electrical resistance in the residual hydrogen atmosphere is determined once more, both in the dark and under irradiation (4th column), and the results are compared with those obtained in vacuum and at hydrogen introduction.

Table 1

Different types of measurements

Type	Vacuum treatment	Hydrogen introduction	In residual atmosphere
I.	Irradiation Dark Irradiation Dark Irradiation Dark	In the dark	Irradiation Dark Irradiation Dark Irradiation Dark
II.	Irradiation Dark Irradiation Dark Irradiation	Under irradiation	Dark Irradiation Dark Irradiation Dark
III.	—	In the dark	Irradiation Dark Irradiation Dark
IV.	Irradiation	In the dark	Irradiation Dark Irradiation Dark
V.	—	Under irradiation	Dark Irradiation Dark Irradiation
VI.	Irradiation	Under irradiation	Dark Irradiation Dark Irradiation

The first two types of measurements have been made on a film with original resistance in vacuum of 950 Ω.

In the first type of measurements, the film was subjected to alternative periods of dark and irradiation in vacuum until no resistance variation was detected.

As shown in figure 1a the irradiation is accompanied by a negative variation of the electrical resistance. The variation produced by the first irradiation is stronger (curve 1) while the following irradiations result in smaller variations of equal value (figure 1a, curves 2,3).

The electrical resistance variation in the dark, (curves 1′, 2′, 3′) having the same value after each irradiation period, shows that the phenomenon is not completely reversible, because the final value of this variation is higher than the value corresponding to the irradiation.

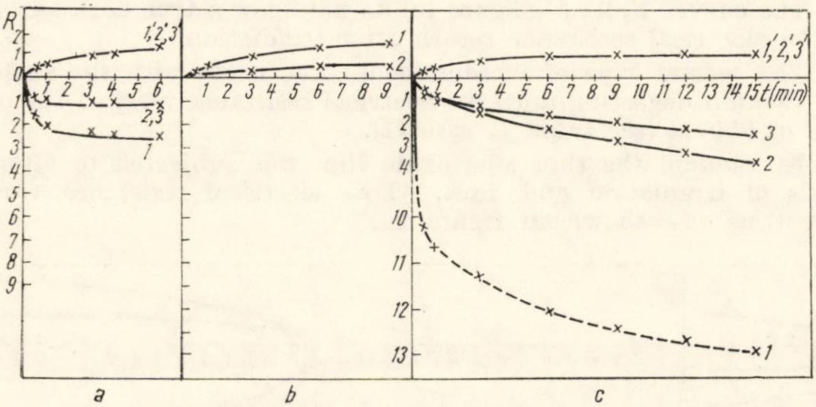


Fig. 1. — Electrical resistance variation *versus* time.
a. — in vacuum : 1,2,3 – irradiation periods ; 1′, 2′, 3′ – dark periods ; b. — for hydrogen introduction in the dark : 1,2 — two successive introductions ; c. — in residual atmosphere: 1,2,3 – irradiation periods ; 1′, 2′, 3′ — dark periods.

This behaviour can be explained by assuming, that the irradiation produces adsorption sites, on which, in the dark, the residual gases from the system are adsorbed.

These sites might be constituted by unbalanced charge carriers sites generated during irradiation and localized on the biographica defects, i.e. on defects of nonirradiating nature.[4]

The hydrogen introduction in the dark on the film treated as described above, is followed by an increase of the electrical resistance (figure 1b). Two successive hydrogen introductions (curves 1 and 2) are enough for reaching the film saturation. The possible mechanism of hydrogen adsorption in the dark has been previously discussed.[1]

The irradiation of the same film in a residual hydrogen atmosphere is followed by a strong negative variation of the electrical resistance. The irradiation periods alternated with dark periods, for which the same positive variation of the electrical resistance was obtained (curves 1′, 2′, 3′ figure 1c).

Such a behaviour of the film in a residual hydrogen atmosphere, shows that irradiation produces a strong photoadsorption of the hydrogen present in the system. In this case, unlike the adsorption in the dark, the hydrogen is retained as donor and that results in a strong decrease of the electrical resistance.

---

[4] F. Volkenstein and V. Baru, *Zhur. fiz. Khim.*, **42**, 1317 (1968).

The gradually decreasing variations of the electrical resistance, corresponding to successive irradiations, are probably due to the progressive saturation of the surface with hydrogen adsorbed as donor. Irradiation might affect even the hydrogen adsorbed in the dark whose adsorption form should be modified from acceptor into donor.

The curves 1′, 2′, 3′ (figure 1c) do not show a true dark adsorption, but the electrical resistance return after irradiation.

The second type of measurements was made with the same film, after vacuum degassing until its electrical resistance reached the original value of 950 Ω (see table 1, case II).

In vacuum the thin zinc oxide film was subjected to alternative periods of irradiation and dark, whose electrical resistance variations *versus* time are shown in figure 2a.

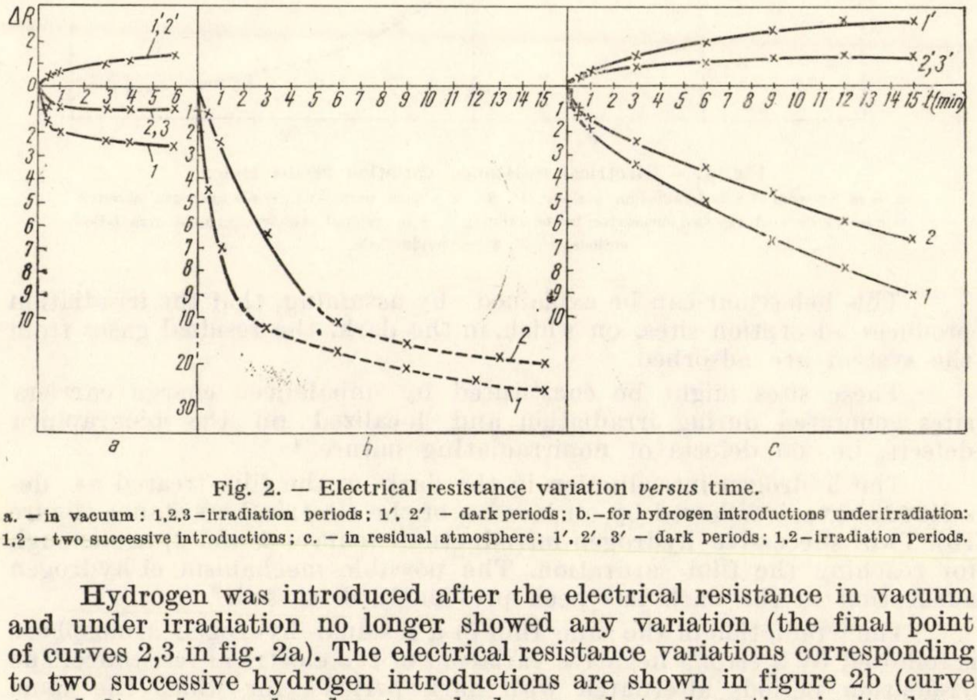


Fig. 2. — Electrical resistance variation *versus* time.

a. — in vacuum : 1,2,3 – irradiation periods ; 1′, 2′ – dark periods ; b. – for hydrogen introductions under irradiation: 1,2 – two successive introductions ; c. – in residual atmosphere ; 1′, 2′, 3′ – dark periods ; 1,2 – irradiation periods.

Hydrogen was introduced after the electrical resistance in vacuum and under irradiation no longer showed any variation (the final point of curves 2,3 in fig. 2a). The electrical resistance variations corresponding to two successive hydrogen introductions are shown in figure 2b (curve 1 and 2) and are also due to a hydrogen photoadsorption in its donor form. The smaller electrical resistance variations related to the case shown in figure 1c, are due to the fact that the surface can no longer be saturated with hydrogen in a single hydrogen introduction, since an amount of hydrogen corresponding to one dose is concomitantly adsorbed during irradiation. A dark period following the two introductions of hydrogen under irradiation results in the adsorption of a quantity of hydrogen as acceptor (figure 2c, curve 1). The further behaviour of the system under irradiation and in the dark is similar to that shown in figure 1c.

From the above experiments we conclude that hydrogen is adsorbed on the surface of the thin zinc oxide films in two forms : as acceptor in the dark and as donor under irradiation. In other words, the surface contains adsorption sites of a biographical nature which are responsible for the acceptor adsorption of hydrogen, and adsorption sites generated under irradiation, responsible for the donor adsorption of the same gas.

Another type of measurements were made on a thin zinc oxide film having an original electrical resistance in vacuum of 670 Ω (see table 1, case III, IV, V, VI).

In case III, without any vacuum treatment, the hydrogen was introduced in the dark over the degassed film, in successive doses, until saturation. Each gas introduction was followed by an increase of the electrical resistance of the film (figure 3a, curves 1 and 2).

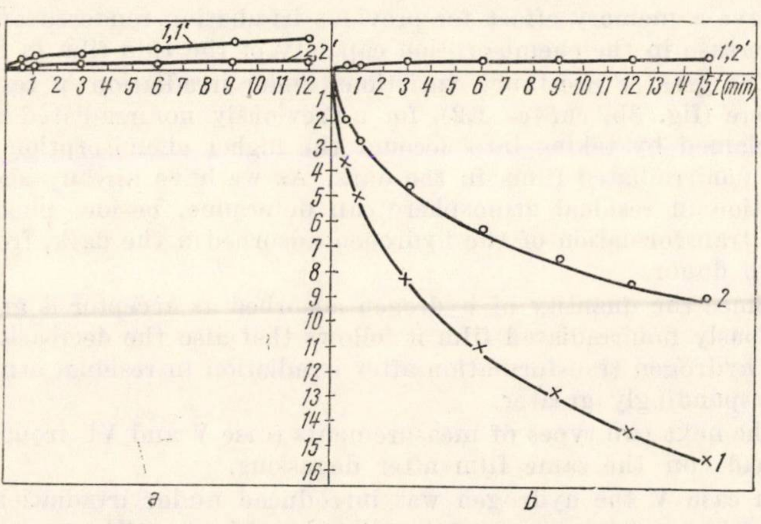


Fig. 3. — Electrical resistance variation *versus* time.

a. — for hydrogen introduction in the dark : 1,2—on a previously nonirradiated film ; 1', 2'—on a previously irradiated film ; b. — in residual atmosphere : 1. — irradiation period for a film nonirradiated in vacuum ; 2. — irradiation period for a film irradiated in vacuum ; 1', 2' — corresponding dark periods.

After saturation, the film was subjected, in the residual hydrogen atmosphere, to alternative periods of irradiation and dark. Curve 1 from figure 3b is for the first irradiation, this being the stronger. While the film is maintained in the dark, a positive variation of the electrical resistance *versus* time occurs, as shown in figure 3b curve 1'.

In case IV, the thin zinc oxide film was subjected to a previous irradiation. When the electrical resistance under irradiation no longer showed any variation, the hydrogen was introduced simultaneously with the switching off of the irradiation. A positive variation of the electrical resistance equal to that corresponding to hydrogen introduction for the previous case (case III, figure 3a) was obtained. In residual atmosphere, the zinc oxide thin film was irradiated and the variation of the electrical resistance determined both for irradiation (figure 3b, curve 2) and for the dark period (figure 3b, curve 2′).

The comparison between hydrogen chemisorption in the dark on the nonirradiated film, and on the previously irradiated one (shown by the resistance variations in figure 3a) can be made, taking into account that, even in the absence of hydrogen, irradiation is always followed, in the dark, by an increase of the electrical resistance. In other words, from the total effect of the electrical resistance variation for case IV, the part due to the hydrogen chemisorption in the dark is smaller.

Thus, the previous irradiation of thin zinc oxide film results in a decrease of its chemisorptive capacity with respect to hydrogen. We thus have a memory effect for previous irradiation rendered evident by the decrease in the chemisorption capacity of the thin film in the dark.

The greater resistance variations under irradiation in residual atmosphere (fig. 3b, curves 1,2), for a previously nonirradiated film, can be explained by taking into account the higher chemisorption capacity of the nonirradiated films in the dark. As we have already shown, the irradiation in residual atmosphere can determine, besides photoadsorption, a transformation of the hydrogen adsorbed in the dark, from acceptor into donor.

Since the quantity of hydrogen adsorbed as acceptor is greater for a previously nonirradiated film it follows that also the decreasing effect, due to hydrogen transformation after irradiation in residual atmosphere, is correspondingly greater.

The next two types of measurements (case V and VI from table 1) were made on the same film after degassing.

In case V the hydrogen was introduced under irradiation over a film that had not been vacuum irradiated and in case VI on a previously irradiated one. Results are shown in figure 4a, curves 1,2.

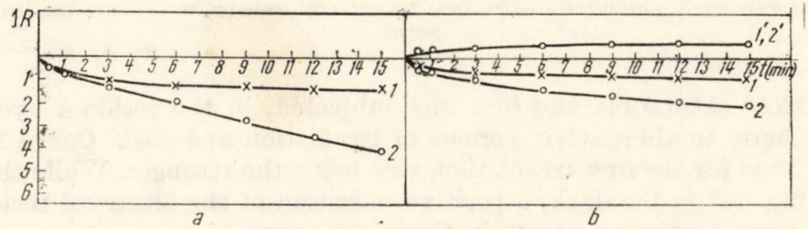


Fig. 4. — Electrical resistance variation *versus* time.

a. — for hydrogen introduction under irradiation : 1 — on a previously nonirradiated film ; 2 — on a previously irradiated film ; b. — in residual atmosphere : 1 — irradiation period for a film nonirradiated in vacuum ; 2 — irradiation period for a film irradiated in vacuum ; 1′, 2′ — corresponding dark periods.

For both cases, the variation of the electrical resistance under irradiation and in the dark was determined again, in residual atmosphere. Results are shown in figure 4b.

In figure 4a, one can notice that the variation of the electrical resistance, on introducing hydrogen under irradiation, is smaller for a previously nonirradiated film than for a previously irradiated one. In other words, the previous irradiation of the thin zinc oxide film determines stronger photoadsorptive properties with respect to hydrogen. There is a "memory" effect of the previously irradiated film revealed by the increased photoadsorption capacity for hydrogen.

The detailed analysis of the memory effects will be dealt with in a forthcoming contribution.

CONCLUSIONS

1. Two forms of hydrogen chemisorption on thin zinc oxide films have been emphasized : an acceptor form in the dark and a donor form under irradiation.

2. The chemisorption capacity for hydrogen in the dark decreases when the thin zinc oxide films had been previously irradiated in vacuum.

3. The previously irradiated thin zinc oxide films show an increased photoadsorption capacity for hydrogen.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 11, 1711–1716 (1971)

PHOTOKOLORIMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER BILDUNG DES PHOSPHOR-12 VANADINHETEROPOLYANIONS

RALUCA RIPAN und V. CORDIŞ

aus dem Chemischen Institut, Cluj, Str. Donath 65–103

Eingegangen am 7. Juni 1971

In vorliegender Arbeit wurde die photokorimetrische Untersuchung der Bildung des Phosphor– 12 Vanadinheteropolyanions in Abhängigkeit von der Konzentration, dem pH-Wert, der Temperatur und der Zeit untersucht. Es wurden 0,1, 0,05 und 0,01 m $NaVO_3$ – und NaH_2PO_4-Lösungen und 2n $HClO_4$ verwendet. Die Messungen wurden mit einem Kolorimeter FEK-56, mit Blaufilter (λ_{max}=490 nm) und Küvetten mit Schichtdicke 0,3 cm ausgeführt. Als Vergleichslösung wurden $NaVO_3$-Lösungen benutzt, deren Konzentration und pH-Werte dieselben waren, wie bei den untersuchten Proben.

1. BILDUNG BEIM VERHÄLTNIS V : P = 12, IN ABHÄNGIGKEIT VON DEM pH-WERT UND DER ZEIT

Vor allen haben wir betrachtet, daß es notwendig ist, den optimalen pH–Wert der Bildung in den wäßrigen Lösungen des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions, sowie seine Bildung in der Zeit zu erfahren. Zu diesem Zweck wurden Gemische von 0,1 m Mononatriumphosphat- und 0,1 m Natriummetavanadatlösungen im Verhältnis V : P = 12, bei den pH-Werten 0,7, 1,2, 1,5, 2,5, 3,0, 3,5 und 5,0 vorbereitet. Zur Einstellung der entsprechenden pH-Werte wurde 2n $HC10_4$ verwendet und ihre Messungen mit einem pH-Meter LPY-0,1/1968 ausgeführt.

Die Beobachtung der Änderung in der Zeit der Lösungsfarben sowie ihrer Stabilität wurde 33 Tage hindurch durch die Messung der Absorption ausgeführt. Die zeitliche Änderung der Absorption der Lösungsgemische von NaH_2PO_4 und $NaVO_3$ in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abb. 1 wiedergegeben.

10 Minuten nach der Vermischung der Phosphat- und Metavanadatlösungen erscheint eine rote Farbe bei den pH-Werten 1,2, 1,5, und 2,0, die sich mit der Zeit verstärkt. Nach dem pH-Wert 2,5 zeigen die Lösungen eine orange Farbe auf. Nach ungefähr 3 Stunden geht die rote Farbe der Proben vom pH-Wert = 1,2–2,0 durch dunkelrot in weichselrot über und nach 48 Stunden wird sie weichselrot. Nach zwei Tagen werden auch die Lösungen vom pH-Wert = 2,5 dunkelrot.

Die Kurven 2,3 und 4 (Abb. 1) zeigen, daß sich die Höchstabsorption in den ersten 48 Stunden beim pH-Wert = 1,5 befindet. Nachher verschiebt sich die Höchstabsorption mit der Zeit zum pH-Wert = 2, so wie die Kurve 5 zeigt. Nach 8 Tagen beginnt in der Probe vom pH-Wert = 1,5 ein roter Niederschlag (Vanadiumpentoxid) zu entstehen, was den Zersetzungsbeginn des Heteropolyanions bedeutet. Beim pH-Wert = 1,5 entsteht kaum eine kleine Menge Niederschlag nach 25 Tagen. Bei den Proben vom pH-Wert = 2,0 und 2,5 bleiben die Lösungen auch nach 40 Tagen klar und bewahren die weichselrote Farbe.

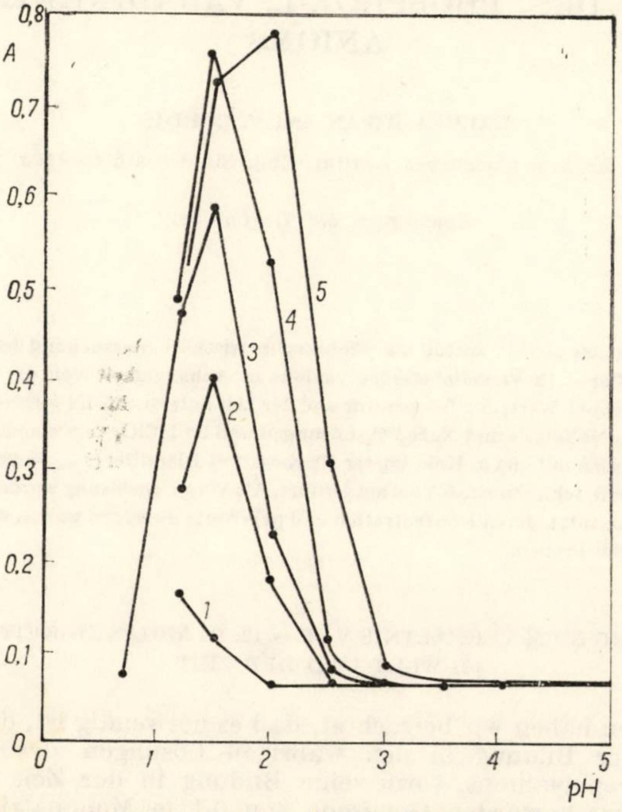


Abb. 1. — Steigerung der Absorption des Lösungsgemisches von 0,1 m NaVO$_3$ und 0,1 m NaH$_2$PO$_4$ beim Verhältnis V : P= 12, in Abhängigkeit von dem pH-Wert und der Zeit :

1. Nach 10 Minuten; *2*. Nach 1 Stunde; *3*. Nach 5 Stunden; *4*. Nach 24 Stunden; *5*. Nach 8 Tagen.

Beim Verfolgen der Absorptionsänderung in der Zeit wurde festgestellt, [1] daß sie beim pH-Wert = 2 nach 8 Tagen einen konstanten Wert bewahrt. Mit andern Worten ist der optimale pH-Wert der Bildung des Phosphor-12Vanadinheteropolyanions gleich 2 und seine Höchststabilität befindet sich auch beim pH—Wert = 2.

---

[1] R. Ripan und V. Cordiş, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 375 (1967).

Das Absorptionsspektrum der Lösungen vom pH-Wert = 1,5 und 2,0 im sichtbaren Bereich zeigt ein Absorptionsmaximum bei 500 nm.

2. BILDUNG BEIM VERHÄLTNIS V : P = 12, BEIM SIEDEN, IN ABHÄNGIGKEIT VON DEM PH-WERT UND DER ZEIT

Beim Erwärmen der Mononatriumphosphat- und Natriummetavanadatlösungen bis zum Sieden wird die weichselrote Heteropolyverbindung sofort gebildet. Im Kontrast zu der Bildung bei Zimmertemperatur, wenn die Höchstabsorption nach ungefähr einer Woche erreicht wird, wird im Fall des Erwärmens der Lösungen die Höchstabsorption beim pH-Wert = 2 nach nur 24 Stunden erreicht (Abb. 2).

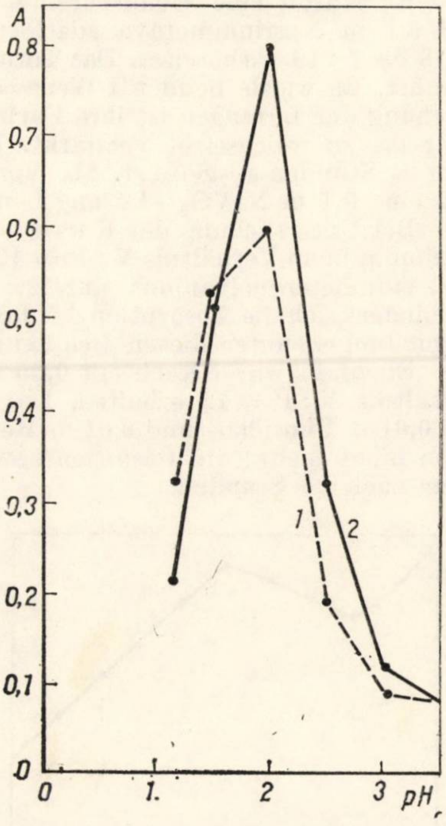


Abb. 2. — Steigerung der Absorption des Lösungsgemisches von 0,1 m $NaVO_3$ und 0,1 m NaH_2PO_4 beim Verhältnis V : P = 12, beim Sieden, in Abhängigkeit vom dem pH-Wert und der Zeit : *1*, Nach 1 Stunde; *2*, Nach 24 Stunden.

Beim Erwärmen der Lösungen bis zum Sieden entsteht eine große Menge Vanadiumpentoxid bei den pH-Werten 1,2 und 1,5, während beim pH-Wert = 2 kaum eine unwichtige Menge vom Niederschlag abfällt. Das ist noch ein Beweis über den optimalen pH-Wert der Bildung und der Stabilität des Phosphor-12Vanadinheteropolyanions.

Das Absorptionsspektrum der Proben vom pH—Wert = 2 zeigt ein Absorptionsmaximum bei 500 nm, während sich das Absorptionsmaximum bei den anderen pH-Werten nach höheren Werten verschiebt.

3. UNTERSUCHUNG DER ISOMOLAREN LÖSUNGEN

Zwecks Bestimmung der Zusammensetzung der Lösung der weichselroten Heteropolyverbindung wurde die Methode der isomolaren Reihen von Ostromyslenski-Job [2] angewandt, die in der Untersuchung des Lösungsgemisches von NaH_2PO_4 und $NaVO_3$ von denselben Molaritäten und in verschiedenen Volumenverhältnissen besteht. Das Totalvolumen wird konstant bewahrt.

Es wurde eine Gemischreihe von 0,1 m Mononatriumphosphat- und 0,1 m Natriummetavanadatlösungen mit dem Verhältnis P : V = 2 : 18 bis 1 : 19 vorbereitet. Das Totalvolumen von 20 ml wurde konstant bewahrt. Es wurde beim pH-Wert = 2 gearbeitet. Kurz nach der Vermischung der Lösungen ist ihre Farbe rot geworden, und hat sich immer mehr bis zu weichselrot verstärkt. Die Messung der Absorption wurde nach 24 Stunden ausgeführt. Als Vergleichslösung wurde bei pH-Wert = = 2 eine 0,1 m $NaVO_3$—Lösung benutzt.

Bei Untersuchung der Kurve aus Abb. 3 stellen wir ein Absorptionsmaximum beim Verhältnis V : P = 12 fest, was die Bildung des Phosphor-12Vanadinheteropolyanions anzeigt. Nach dem Verhältnis V : P = 12 vermindert sich die Absorption der Lösungen, was die Bildung der anderen Verbindungen unter diesen Bedingungen bedeutet.

Ebenfalls wurde auch mit 0,05 m Lösungen gearbeitet und dasselbe Verhältnis V : P = 12 erhalten. Dagegen bildet sich in den Gemischen von 0,01 m Phosphat- und 0,01 m Metavanadatlösungen das Heteropolyanion nicht mehr ; die Lösungen bewahren ihre gelbe anfängliche Farbe sogar nach 24 Stunden.

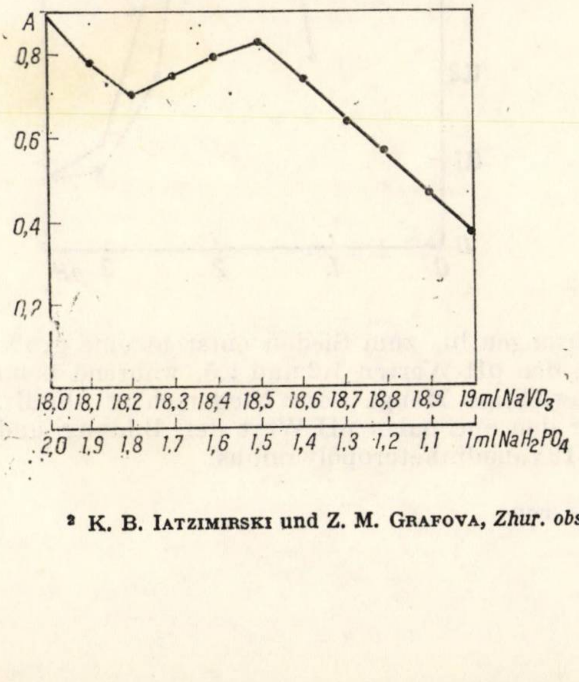


Abb. 3. — Reihe der isomolaren Lösungen von 0, 1 m $NaVO_3$ und 0,1 m NaH_2PO_4.

---

[2] K. B. Iatzimirski und Z. M. Grafova, *Zhur. obshchei Khim.*, **23**, 935 (1953).

4. LÖSUNGSREIHE MIT KONSTANTER PHOSPHOR-UND VERÄNDERLICHER VANADINKONZENTRATION

Es wurde mit 0,1 m NaH_2PO_4- und 0,1 m $NaVO_3$-Lösungen gearbeitet. Diesmal wurde die Konzentration des Zentralatoms ($[P] = 1{,}24.10^{-2}$ m) konstant bewahrt und die Konzentration des koordinativen Ions von $[V] = 2.10^{-2}$ m bis zu $[V] = 2{,}85.10^{-1}$ m verändert. Die Proben wurden in Kolben von 25 ml durch das Hinzufügen von ansteigenden Mengen von Natriummetavanadat in der Phosphatlösung vorbereitet. Nachher wurde mit Wasser aufgefüllt. Mit einigen Tropfen $HClO_4$ wurde den pH-Wert auf 2 eingestellt.

Die Absorptionsmessungen der Lösungen wurde nach 24 Stunden ausgeführt. Als Vergleichslösung wurden $NaVO_3$-Lösungen vom pH-Wert = 2 benutzt, deren Konzentration im Vanadin dieselben waren, wie bei den untersuchten Proben. Die Meßergebnisse sind in Abb. 4 wiedergegeben.

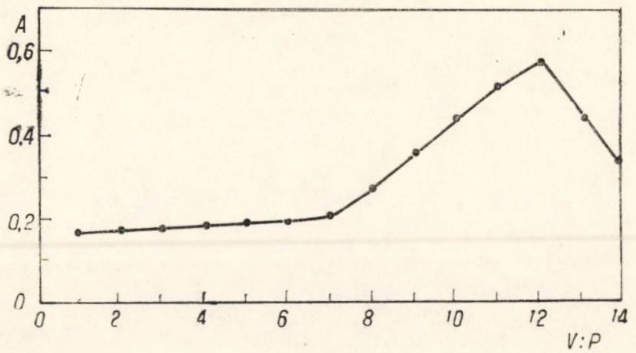


Abb. 4. — Lösungsreihe mit konstanter Phosphor- und veränderlicher Vanadinkonzentration.

Bis zum Verhältnis V : P = 7 steigt die Absorption sehr wenig an und die Farbe der Lösungen geht von gelb nach orange über. Weiter zeigen die Lösungen eine rote Farbe und die Absorption steigt bis zum Verhältnis V : P = 12 an. Nachher beginnt die Absorption abzunehmen. Folglich wurde auch auf diese Weise die Bildung des Phosphor-12-vanadinheteropolyanions hervorgehoben.

5. SCHLUßFOLGERUNGEN

Durch die photokolorimetrische Untersuchung wurde die Bildung in der Lösung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions hervorgehoben.

— Die Bildung dieses Heteropolyanions hängt von der Konzentration der Lösungen, ihrem pH-Wert, sowie von Temperatur und Zeit ab.

— Die Bestimmung des Verhältnisses V : P wurde durch die Methode der isomolaren Reihen in 0,1 m und 0,05 m Phosphat- und Metavanadatlösung beim pH-Wert= 2 ausgeführt. Die roten bis weichselroten Lösungen zeigen ein Absorptionsmaximum beim Verhältnis V : P = 12. In 0,01 m Lösungen bildet sich die Heteropolyverbindung nicht mehr.

— Der optimale pH-Wert der Bildung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions ist gleich 2 und die Höchststabilität in Abhängigkeit von der Zeit befindet sich auch beim pH-Wert = 2. Die Lösungen sind bei diesem pH-Wert bis zu eineinhalb Monate lang beständig.

— Bei Zimmertemperatur erreicht die Absorption des Lösungsgemisches von Phosphat und Metavanadat, beim pH-Wert = 2, ein Maximum nach 8 Tagen, während beim Sieden nach 24 Stunden.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1717–1721 (1971)

PAPIERELEKTROPHORETISCHE UNTERSUCHUNG DER BILDUNG DES PHOSPHOR-12 VANADINHETERO-POLYANIONS

RALUCA RIPAN, V. CORDIŞ und A. BOTAR
aus dem Chemischen Institut, Cluj, Str. Donath 65–103

Eingegangen am 7. Juni 1971

In vorliegender Arbeit wurde die papierelektrophoretische Untersuchung der Bildung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions aus Mononatriumphosphat (markiert mit ^{32}P) und Natriummetavanadat, sowie die Bestimmung seiner Instabilitätskonstante untersucht. Der Wert der Instabilitätskonstante $K = 1{,}58.10^{-6}$ ist dem chromatographisch ($K = 0{,}84.10^{-6}$) und dem kolorimetrisch ($K = 0{,}52.10^{-6}$) bestimmten Wert annähernd.

In Fortsetzung der Untersuchungen bezüglich des Studiums des Phosphor-12Vanadinheteropolyanions haben wir uns vorgenommen, die Bildung dieses Heteropolyanions aus Mononatriumphosphat (markiert mit Phosphor^{32}P) und Natriummetavanadat sowie die Bestimmung seiner Instabilitätskonstante zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine der empfindlichsten Untersuchungsmethoden – die Papierelektrophorese – angewandt.

Die durch diese Methode erhaltenen Ergebnisse ergänzen das chromatographische und kolorimetrische Studium dieses Heteropolyanions[1]. Zu bemerken ist, daß auf diese Weise die Instabilitätskonstanten der Eu-, Pm-, Am-, und Cm-Tartrate [2], einiger Oxalowolframate [3], der Am- und Cm- Zitrate [4], der U(VI)–, Ce(III)–, Y(III)–, Ni(II)-, Cu(II)– und Sr(II)– Azetate[5] und der U(IV)-Oktowolframate[6] bestimmt wurden. Die durch diese Methode erhaltenen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen die durch die anderen Methoden erhalten wurden.

1. PRINZIP DER METHODE

Zur Bestimmung der Instabilitätskonstante wurde die Bildungsreaktion des Phospho-12 Vanadinheteropolyanions berücksichtigt:

$$PO_4^{3-} + 2\,V_6O_{16}^{2-} \rightleftharpoons PV_{12}O_{36}^{7-}$$

[1] R. Ripan, A. Duca und V. Cordiş, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 375 (1967).
[2] Gh. Marcu und K. Samochocka, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **10**, 71 (1965).
[3] Gh. Marcu, *Anal. Sti. Univ. Bucureşti, Ser. Şti. nat. (Chim.)*, **14**, 9 (1965).
[4] Gh. Marcu und K. Samochocka, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **11**, 15 (1966).
[5] Gh. Marcu und A. Botar, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **12**, 11 (1967).
[6] R. Ripan und A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, (1970), im Druck.

deren Gleichgewichtskonstante K':

$$K' = \frac{[PV_{12}O_{36}^{7-}]}{[PO_4^{3-}][V_6O_{16}^{2-}]^2}$$

ist.

Die Summe der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten (u) der PO_4^{3-} und $PV_{12}O_{36}^{7-}$-Ionen ist von der Gleichung:

$$u = \frac{u_{PO_4}^{3-} \cdot [PO_4^{3-}] + u_{PV_{12}O_{36}}^{\;\;7-} \cdot [PV_{12}O_{36}^{7-}]}{[PO_4^{3-}][PV_{12}O_{36}^{7-}]}$$

gegeben, wo:

$u_{PO_4^{3-}}$ — Wanderungsgeschwindigkeit des Phosphations;

$u_{PV_{12}}O_{36}^{7-}$ = Wanderungsgeschwindigkeit des $PV_{12}O_{36}^{7-}$-Heteropolyanions bedeuten.

Wird die Beziehung von Consden und Mitarb.[7] bei dem untersuchten System angewendt, so erhält man:

$$\lg \frac{u - u_{PO_4^{3-}}}{u_{PV_{12}O_{36}^{7-}} - u} = \lg K' + \lg C$$

wo C = Konzentration des Natriummetavanadates (m) ist.

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K' müssen die Werte der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten u, $u_{PO_4^{3-}}$ und $u_{PV_{12}O_{36}^{7-}}$ experimentell mittels Papierelektrophorese bestimmt und die Konzentration des Natriummetavanadates gekannt werden.

Die Stabilitätskonstante β des Phospho-12 Vanadinheteropolyanions wird von der Beziehung

$$\lg \beta = \lg K' + \lg C$$

gegeben.

2. EXPERIMENTELLES

Die Messungen wurden mit Hilfe des in einer früheren Arbeit[8] beschriebenen Papierelektrochromatographen in 0,1 m $NaVO_3$—Milieu, bei einem pH-Bereich von 1,0—6,5 (mit $HClO_4$ eingestellt), unter Verwendung von chromatographischen Whatman Nr. 1 Papier durchgeführt.

Die 0,067 m $NaH_2^{32}PO_4$-Lösung wurde mittels einer Mikropipette auf die Mitte des chromatographischen Papierstreifens (1,5/32,5 cm) aufgetragen, welcher hernach 30 Min. lang einer Potentialdifferenz von etwa 900 V, bei 10 mA, bei einer Temperatur von 18±2°C ausgesetzt wurde. Die Wanderung des gebildeten $[^{32}PV_{12}O_{36}^{7-}]$-Heteropolyanions und des $^{32}PO_4^{3-}$-Ions wurde durch die Messung der Aktivität des radioaktiven Phosphors verfolgt.

---

[7] R. Consden, A. Gordon und A. P. Martin, *Biochem, J.*, **41**, 33 (1946).

[8] Gh. Marcu und A. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 645 (1967).

Die Summe der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der gebildeten Ionen (u) in Abhängigkeit von den pH-Werten wurde an Hand der Gleichung von Kunkel und Tiselius [9]

$$u_d = d\,\frac{l}{tV}\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \quad [\mathrm{cm^2.v^{-1}.s^{-1}}]$$

berechnet, wo :

u_d = Summe der experimentell bestimmten elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten ;

d = Wanderung der Ionen (cm) ;

l = Länge des chromatographischen Papierstreifens (cm) ;

t = Dauer der Wanderung (s) ;

V = Potentialdifferenz (Volt) ;

l'/l = ein von der Art des chromatographischen Papiers abhängiger Faktor bedeuten.

Zwecks Bestimmung der reellen Wanderungsgeschwindigkeit u muß die Absorption der Ionen von dem chromatographischen Papier berücksichtigt werden, wie dies aus Gleichung :

$$u = u_d \frac{1}{R_f}$$

hervorgeht.

Die von Verhältnis zwischen der Wanderung des Heteropolyanions und dem Lösungsmittel gegebenen R_f-Werte wurden durch die Messung der Höchstaktivität des Heteropolyanions und des Lösungsmittels am chromatographischen Papier gemessen. In den gegebenen Bedingungen hat der R_f-Wert denselben Wert im ganzen pH-Bereich und zwar $R_f = 1$.

Die Abhängigkeit der Summe der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit u vom pH-Wert der $NaVO_3$ -Lösung ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Summe der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten (u) in Abhängigkeit vom pH – Wert

pH	T (V)	d (cm)	$u \cdot 10^{-4}$	
			u_d	u
1,0	800	+0,5	+0,32	+0,32
1,5	820	+0,5	+0,31	+0,31
2,0	900	+4,5	+2,59	+2,59
2,5	910	+6,5	+3,66	+3,66
3,0	920	+6,5	+3,66	+3,66
3,5	950	+6,5	+3,51	+3,51
4,0	930	+6,5	+3,61	+3,61
4,5	940	+6,5	+3,56	+3,56
5,0	920	+6,2	+3,46	+3,46
5,5	940	+6,5	+3,56	+3,56
6,0	980	+7,0	+3,66	+3,66
6,5	970	+7,0	+3,71	+3,71

---

[9] H. G. Kunkel und A. Tiselius, *J. Gen. Physiol.*, **35**, 89 (1951).

Die u-Abhängigkeit von der Natriummetavanadatkonzentration ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2

Summe der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten (u) in Abhängigkeit von der $NaVO_3$ – Konzentration

Konzentration (m)	$u.10^{-4}$	$u - u_{PO_4^{3-}}$ $u_{PV_{12}O_{36}^{7-}} - u$
0,1	3,66	56,6
0,2	3,68	42,5
0,3	3,71	30,9
0,4	3,72	28,3

3. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die graphische Darstellung der Summe der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten (u) in Abhängigkeit vom pH-Wert ergibt die in Abb. 1 wiedergegebene Kurve.

Die Untersuchung dieser Kurve zeigt, daß die plötzliche Steigerung der elekrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit im pH-Bereich 1,5–2,5 stattfindet, und den Höchstwert beim pH-Wert 2,5 erreicht. Das bedeutet, daß die vollständige Bildung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions beim pH-Wert 2,5 stattfindet. Nach dem pH-Wert 2,5 zeigt die Kurve einen schlängelnden Verlauf, den wir als Veränderung der Zusammensetzung des Heteropolyanions erklären.

Durch das Extrapolieren der Kurvenenden zur Ordinate wurden die Werte der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der vorhandenen Ionen bestimmt ($u_{PV_{12}O_{36}^{7-}} = +3{,}60.10^{-4}$ und $u_{PO_4^{3-}} = +0{,}20.10^{-4}$).

Durch graphische Darstellung von $\lg \dfrac{u - u_{PO_4^{3-}}}{u_{PV_{12}O_{36}^{7-}} - u}$ in Abhängigkeit von $\lg C$ (Abb. 2) wurde $\lg C$ bestimmt, welcher für den Fall $\lg \dfrac{u - u_{PO_4^{3-}}}{u_{PV_{12}O_{36}^{7-}} - u} = 0$ gilt.

Zum Schluß wurde die Stabilitätskonstante des untersuchten Heteropolyanions berechnet und der Wert $\lg \beta = 6{,}80$, bzw. $\beta = 6{,}31.10^{-6}$ gefunden; die Instabilitätskonstante $K = 1{,}58.10^{-6}$.

4. SCHLUßFOLGERUNGEN

– Die Bildung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions wurde zum erstenmal papierelektrophoretisch in Reaktionsmedium von 0,1 m $NaVO_3$ und $NaH_2{}^{32}PO_4$ untersucht.

— Die Bildung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions findet im pH-Bereich 1,5—2,5 statt, was in Übereinstimmung mit der chromatographischen und kolorimetrischen Untersuchung ist.

Abb. 1. — Abhängigkeit der Summe der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit (u) vom pH-Wert.

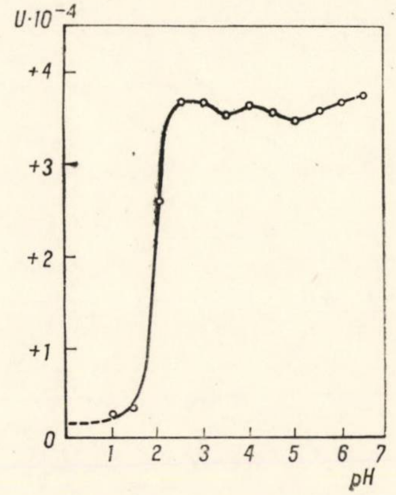
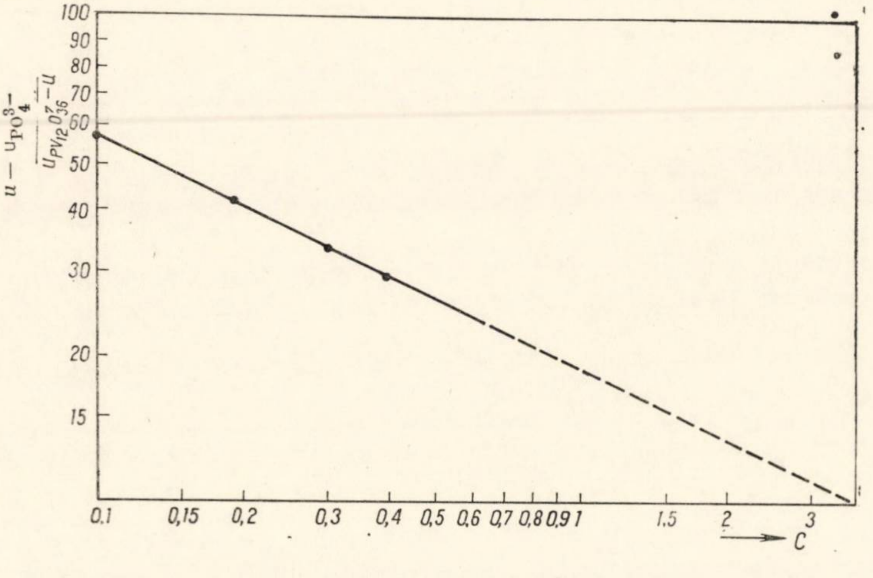


Abb. 2. — Abhängigkeit des Verhältnisses $\lg u - u_{PO_4^{3-}} / u_{PV_{12}O_{36}^{7-}} - u$ von lg C



— Der elektrophoretisch bestimmte Wert der Instabilitätskonstante des $[PV_{12}O_{36}^{-7}]$- Heteropolyanions ist $K = 1{,}58.10^{-6}$.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1717—1721 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1723–1729 (1971)

UNTERSUCHUNG DER THERMISCHEN STABILITÄT DER SALZE DES PHOSPHOR-12 VANADIN-HETEROPOLYANIONS

RALUCA RIPAN und V. CORDIŞ

aus dem Chemischen Institut, Cluj, Str. Donath 65–103.

Eingegangen am 7. Juni 1971

Es wurde die thermische Stabilität einiger Salze des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions mit Hilfe der thermischen und Thermodifferentialanalyse, der Roentgen- und IR-Spektren untersucht.

Schon bei den ersten Arbeiten über die Heteropolyverbindungen wurde ihre Eigenschaft hervorgehoben, mit einer großen Anzahl von Wassermolekülen zu kristallisieren, die eine wichtige Rolle in ihrer Struktur haben. Keggin [1] zeigte, daß im Fall der Heteropolysäuren, die fünf Wassermoleküle enthalten, einige Wassermoleküle die Rolle einer Brücke zwischen den benachbarten Anionen spielen. Marignac [2], Copaux [3], Ripan und Mitarb.[4] haben festgestellt, daß sich die Silico-12 Wolframsäure leicht entwässert, aber durch Abspaltung der letzten zwei Wassermoleküle sich die Verbindung zersetzt. West und Audrieth [5] haben zwei thermische Effekte auf den thermodifferentialen Kurven der über H_2SO_4 ausgetrockneten Phosphor-Wolfram-, Silico-Wolfram-, Phospho-Molybdän- und Silico-Molybdänsäure beobachtet : der erste endotherme Effekt entspricht der Abspaltung des zeolithischen Wassers (die Struktur der Heteropolysäure ändert sich nicht) und der zweite exotherme Effekt entspricht der Zersetzung der Heteropolysäure.

In einer Arbeit über die Natur des Wassers in den Wolfram-heteropolysäuren hat Rode, [6] in seinem Studium der Entwässerung und der thermischen Stabilität die Existenz einer beständigen Struktur mit kleinem Gehalt an „Konstitutionswasser" hervorgehoben. Die Abspaltung dieser Wasserart führt zu der Zersetzung der entsprechenden Heteropolysäure.

---

[1] J. Keggin, *Nature*, **131**, 908 (1933) ; **132**, 351 (1933).

[2] L. Marignac, *Ann. Chim. phys.*, **4** (3), 46 (1864).

[3] H. Copaux, *Z. anorg. allg. Chem.*, **70**, 298 (1911).

[4] R. Ripan, A. Duca und G. Kiss, *Stud. şi Cercetări Chim.* Fil. Cluj, **11**, 43 (1960).

[5] S. F. West und L. F., Audrieth, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1069 (1955).

[6] E. I. Rode, *Zhur. neorg. Khim.*, **3**, 2707 (1958).

Von besonderem Interesse sind die Arbeiten von Spitsyn und Mitarb.[7-10] betreffs des „Konstitutionswassers" der Heteropolysäuren durch die Methode der kernmagnetischen Resonanz.

Um die thermische Stabilität zu erörtern, die Natur und die Rolle des Wassers im Phosphor-12 Vanadinheteropolyanion wurde die thermische und Thermodifferentialanalyse, sowie die Roentgen- und IR-Spektren einiger Salze dieses Heteropolyanions ausgeführt.

1. THERMISCHE UND THERMODIFFERENTIALANALYSE

Die thermogravimetrische (TG) und thermodifferentiale (DTG) Kurve des Natriumphosphor-12 Vanadates ($Na_3H_4PV_{12}O_{36}.22\ H_2O$) ist in Abb. 1 dargestellt.

Wie aus Abb. 1 deutlich zu ersehen ist, weist die TG-Kurve drei Teile auf, die den Prozeß der Entwässerung kennzeichnen und zwar: *ab*(60—140°), *bc*(140—200°) und *cd*(200—240°). Die größte Menge Wasser geht im Temperaturintervall 60—200° verloren was auch aus der DTG-Kurve durch zwei endotherme Effekte, bei 140° und bzw. bei 200°, hervorgeht. Diese beiden endothermen Effekte heben noch einmal den Teil *bc* (140—200°) hervor.

Die bis 200° erwärmte Substanz behält die anfängliche braune Farbe und wird im Wasser leicht gelöst. Weiter setzt der Gewichtsverlust (ungefähr 2,45%, d.h. zwei Wassermoleküle), bis 240° fort. Die Substanz wird dunkel und unlöslich im Wasser. Daraus folgt, daß sich das Natriumphosphor-12 Vanadat gleichzeitig mit der Abspaltung der letzen zwei Wassermoleküle zersetzt, folglich, daß es in der Zusammensetzung dieser Heteropolyverbindung zwei Moleküle von „Konstitutionswasser" oder „Strukturwasser" gibt. Zu diesem Schluß kamen auch Bekturov und Iliasova [11], aber mit dem Unterschied, daß sich die Abspaltung jener zwei Wassermoleküle bis 350° fortsetzt.

In Abb. 2 ist die TG- und DTG-Kurve von $(NH_4)_7\ PV_{12}O_{36}.12H_2O$ wiedergegeben. Auf der TG-Kurve ragt der *ab*-Teil im Temperaturintervall 210—240° hervor, der nach unseren Berechnungen der Abspaltung der letzen Wassermoleküle entspricht. Bei der DTG-Kurve ragt die Temperatur von 240° — bei der die Zersetzung der Substanz beginnt — durch einen exothermen Effekt hervor. Über 240° findet die Abspaltung des Ammoniaks statt, die bis 400° fortsetzt.

Die thermische Zersetzung der Komplexsalze $[Co(NH_3)_6]_2HPV_{12}O_{36}9H._2O$ ist von der TG- und DTG-Kurve in Abb. 3 wiedergegeben.

Die TG-Kurve weist einen distinkten Teil zwischen 200 und 240° (*ab*) wie in den zwei vorigen Fällen auf. In der Fortsetzung weist die TG-Kurve einen etwas weniger schiefen Teil als *ab*- danach bis 360° einen

---

[7] V. F. Čiuvaev, V. I. Kabanov, und V. I. Spitsyn, *Doklady Akad. Nauk S .S.S.R.* **155**, 908 (1964).

[8] V. I. Spitsyn, V. F. Čiuvaev und S. A. Bakhchisaraitseva, *Doklady Akad. Nauk SSSR,* **160**, 658 (1965).

[9] V. F. Čiuvaev, S. A. Bakhchisaraitseva und V. I. Spitsyn, *Doklady Akad. Nauk SSSR,* **165**, 1126 (1965).

[10] V. F. Čiuvaev und V. I. Spitsyn, *Doklady Akad. Nauk SSSR,* **166**, 160 (1966).

[11] A. B. Bekturov und A. K. Iliasova, *Izvest. Akad. Nauk Kazah. SSR., Trud. Instit. Khim. Nauk,* **10**, 130 (1964).

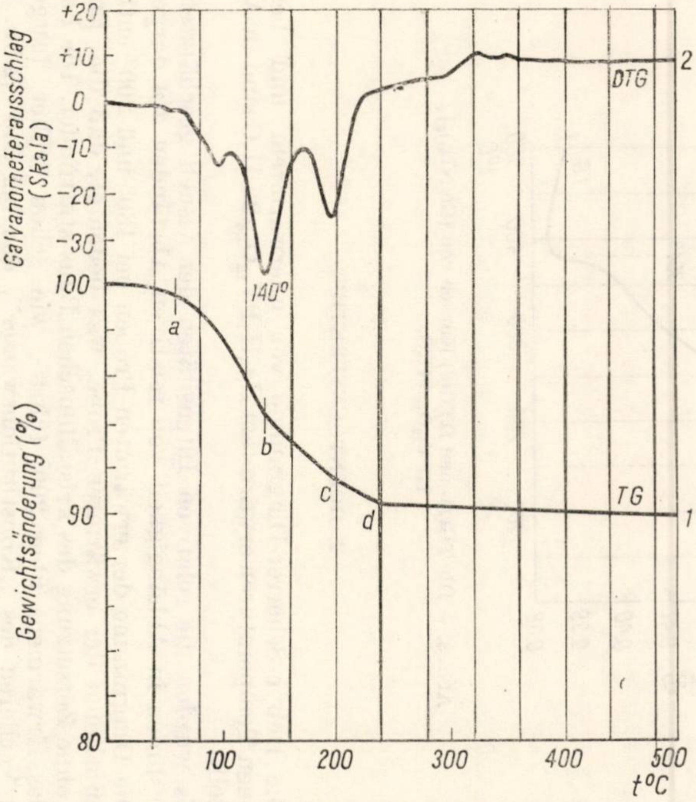


Abb. 1. — Die TG(*1*)- und DTG (*2*)-Kurven von $Na_3H_4PV_{12}O_{36}.22H_2O$.

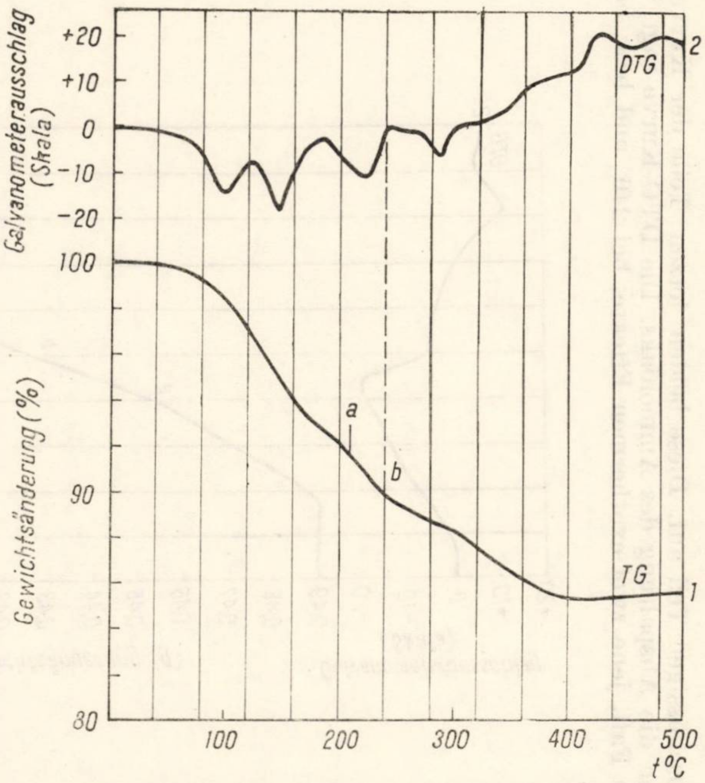


Abb. 2. — Die TG(*1*)- und DTG(*2*)-Kurven von $(NH_4)_7PV_{12}O_{36}.12H_2O$.

sehr abschüssigen Teil auf. Diese beiden letzen Teile der Kurve kennzeichnen die Abspaltung des Ammoniaks. Die DTG-Kurve ragt, wie im vorigen Fall, jene zwei exothermen Effekte, bei 240° und bzw. bei 410° hervor.

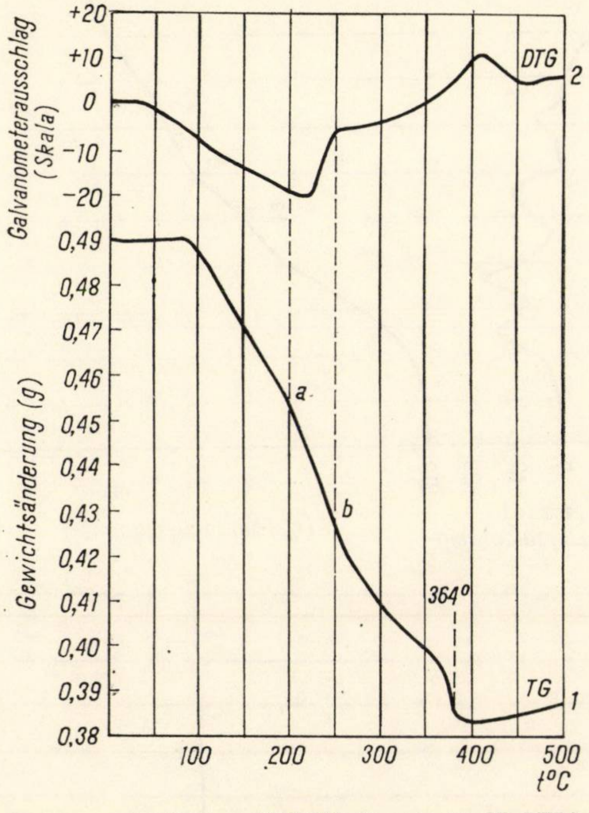


Abb. 3. — Die TG(*1*)- und DTG(*2*)-Kurven von $[Co(NH_3)_6]_2$ $HPV_{12}O_{36}.9H_2O$.

2. ROENTGENSPEKTREN

Die Debye-Scherrer-Diagramme von unerwärmtem und bei verschiedenen Temperaturen erwärmtem $Na_3H_4PV_{12}O_{36}.22\ H_2O$ sind in Abb. 4 dargestellt.

Es wurden die relativen Intensitäten der visuell geschätzten Diffraktionslinien in Abhängigkeit von relativen Abständen *d/n* dargestellt.

Die Diagramme der erwärmten Proben bei 130° und 200° enthalten die Hauptlinien der erwärmten Probe, was bedeutet, daß die Entwässerung ohne Zersetzung des kristallinischen Baus stattfindet. Die Fortsetzung des Erwärmens über 200° führt — wie schon früher festgestellt — zum Verlieren des „Konstitutionswasser”, das bei 240° (Abb. 1, *cd*) völlig abgespalten ist. Diese Tatsache ist auch von den Röntgenspektren hervorgehoben. Das Diagramm der auf 240° erwärmten Probe weist keine Diffraktionslinie auf, was bedeutet, daß sich gleichzeitig mit der Abspaltung der letzten Wassermoleküle die kristalline Substanz zersetzt und sie zu einem amorphen Produkt wird. Das Erwärmen über 240° führt zur Bildung einer neuen kristallinen Phase, was neue Linien in der auf 260° erwärmten Probe sichtlich wird. Die Bildung dieser Phase wird durch die exothermen Effekte auf den oben untersuchten DTG-Kurven deutlich.

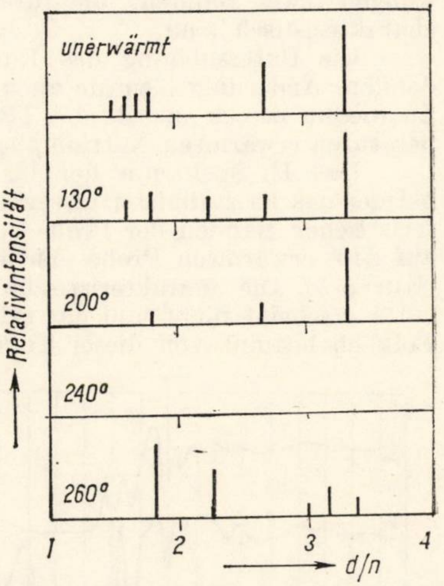


Abb. 4. — Die Debye-Scherrer-Diagramme von $Na_3H_4PV_{12}O_{36}.22H_2O$ bei verschiedenen Temperaturen;

3. IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren von $Na_3H_4PV_{12}O_{36}.22\ H_2O$ (Kurve 1), $(NH_4)_7PV_{12}O_{36}.12\ H_2O$ (Kurve 2), Guanidinphosphor-12 Vanadat (Kurve 3) sowie des Natriumdekavanadates (Kurve 4) sind in Abb. 5 dargestellt.

Im Bereich von 400—1200 cm^{-1} werden mehrere Banden beobachtet, die von den Valenzschwingungen der V-O-Bindung verursacht werden [12-15]. Die Bande von 1060 cm^{-1}, die im Fall des Phosphor-Vanadates erscheint, ist von der P-O-Bindung verursacht. Das ist in Übereinstimmung mit der bei 1050 cm^{-1} beobachteten Bande im Falle der Orthophosphorsäure und der Phosphate [16] sowie mit der bei 1075 cm^{-1} beobachteten Bande im Fall der Zäsiumsalze der Phosphor-12Wolfram-

---

[12] C. G. Barraclough, J. Lewis und R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3552.

[13] J. Selbin, *Österr. Chem.-Ztg.*, **65**, 275 (1964).

[14] O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje und E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, **20 b**, 275 (1965).

[15] Y. Kera, S. Teratani und K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **40**, 2458 (1967).

[16] A. Simon und E. Steger, *Z. anorg. allg. Chem.*, **277**, 209 (1954).

säure[17] oder mit jener von 1060 cm^{-1} für die Phosphor-vanadium-11-molybdänsäure[18] und einiger Heteropolyverbindungen[19] vom Typ 1 : 12. Diese Bande sind der P-O- Valenzschwingungen beigemessen. Im Bereich 1400—1655 cm^{-1} beobachtet man für alle untersuchten Verbindungen zwei Banden, die für die H-O-H-Deformationsschwingungen charakteristisch sind.

Die Untersuchung des Entwässerungsprozesses und der stattfindenden Änderungen wurde auch mit Hilfe der IR-Spektren ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde das IR-Spektrum des bei verschiedenen Temperaturen erwärmten Natriumphosphor-12 Vanadates registriert (Abb. 6).

Das IR-Spektrum der bis 200° erwärmten Proben, Temperatur bei der das Kristallgitter unverändert bleibt, behält praktisch alle charakteristischen Banden der Probe bei Zimmertemperatur. Im Spektrum der auf 240° erwärmten Probe erscheinen nur drei Banden etwas intensiver (Kurve 5). Die charakteristische Bande des Heteropolyanions von 1060 cm^{-1} erscheint nicht und das erhaltene Produkt ist in Wasser unlöslich. Folglich beginnt von dieser Temperatur an die Änderung der Struktur des Heteropolyanions infolge der Abspaltung der letzten Wassermoleküle. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen der thermogravimetrischen Analyse sowie der Debye-Scherrer-Diagramme.

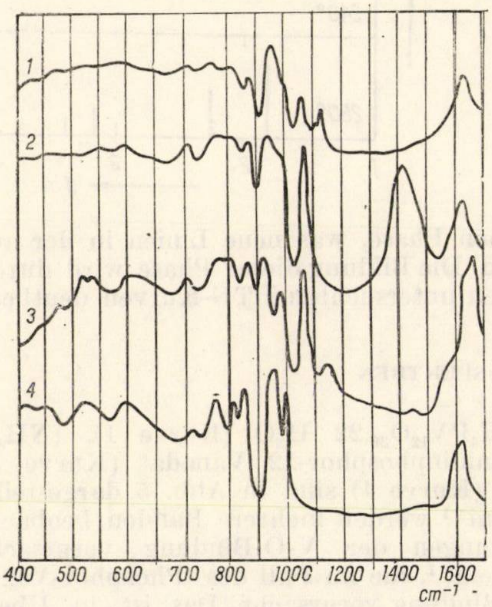


Abb. 5. — Die IR-Spektren der Verbindungen: *1*, $Na_3H_4PV_{12}O_{36}.22H_2O$; *2*, $(NH_4)_7PV_{12}O_{36}.12H_2O$; *3*, $(CN_3H_6)_7PV_{12}O_{36}\ 4H_2O$; *4*, $Na_6V_{10}O_{28}.15H_2O$.

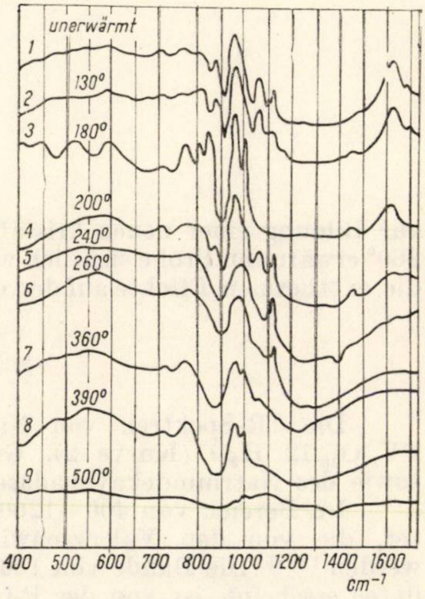


Abb. 6. — Die IR-Spektren von bei verschiedenen Temperaturen erwärmten $Na_3H_4PV_{12}O_{36}.22H_2O$

---

[17] D. H. Brown, *Spectrochim. Acta*, **19**, 585 (1963).

[18] G. A. Tsigdinos und C. J. Hallada, *Inorg. Chem.*, **7**, 437 (1968).

[19] N. E. Sharpless und J. S. Munday, *Analyt. Chem.*, **29**, 1619 (1957).

4. SCHLUßFOLGERUNGEN

— Die Kurve der thermischen und Thermodifferentialanalyse sowie die Röntgen- und IR-Spektren haben die Tatsache hervorgehoben, daß die Salze des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions bis 240° beständig sind. Über dieser Temperatur beginnt die Zersetzung des Heteropolyanions.

— Die TG- und DTG-Analyse hat hervorgehoben, daß es in der Zusammensetzung der Heteropolyverbindung $Na_3H_4PV_{12}O_{36}.22H_2O$ zwei Moleküle „Konstitutionswasser'' gibt, die sich bei der Entwässerung zuletzt im Temperaturintervall 200—240° abspalten, was zur Zersetzung des Heteropolyanions führt.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1731–1736 (1971)

KINETICS AND MECHANISM OF SUBSTITUTION REACTIONS OF COMPLEXES. XXXVIII*

AQUATION KINETICS OF THE HYDROGEN-DINITRO-BIS-NYOXIMATO-COBALT(III) COMPLEX ACID

Z. FINTA, J. ZSAKÓ and CS. VÁRHELYI

Faculty of Chemistry, Babeş-Bolyai University, str. Arany János 11, Cluj. Romania

Received April 19, 1971

In aqueous solutions of the complex acid $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ nitrous acid is liberated due to an aquation process. Apparent rate constants increase with increasing acidity. This dependence is consistent with a protolytic pre-equilibrium. Protolytic equilibrium constants and aquation rate constants for both protonated and non-protonated forms have been derived at differing temperatures. Activation enthalpy and entropy values obtained are discussed.

In aqueous solutions of the complex acid $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2$ a ligand exchange reaction takes place leading to the liberation of nitrous acid. (Niox.H_2 stands for 1,2-cyclohexanedionedioxime: $C_6H_{10}N_2O_2$). This process is perfectly analogous with that observed in the case of the hydrogen-dinitro-bis-dimethylglyoximato-cobalt (III) acid: $H[Co(DH)_2(NO_2)_2]$, investigated in our previous papers[1,2] i.e. one of the nitro groups is replaced by a molecule of water.

The kinetics of this aquation reaction has been studied by measuring the concentration of the liberated nitrous acid in solutions containing perchloric acid of concentrations between $10^{-2} - 3\times10^{-1}$ M at an ionic strength of $\mu = 1$ m.

A logarithmic plot of c_0/c *versus* time showed a good linearity at the beginning, which enabled us to derive first order apparent rate constants $k_{\exp}$ for differing temperatures and acidities. Results are presented in figure 1.

It is apparent from this figure that rate constants increase with increasing acidity and approach a limiting value, as in the case of the analogous dimethylglyoximato complex.

This behaviour is consistent with a protolytic pre-equilibrium, involving the protonation of one of the coordinated nitro groups.

---

* Part XXXVII. J. Zsakó, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **15**, 113 (1970).

[1] Cs. Várhelyi, J. Zsakó and Z. Finta, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, chem.*, **15**, 27 (1970)

[2] J. Zsakó, Z. Finta, and Cs. Várhelyi, *Proc. 3rd Symposion on Coord. Chemistry, Debrecen (Hungary), 1970*, vol. 1, p. 333.

We showed earlier [3] that complex acids of the type investigated are weak acids and in the case of acid solutions the right formula of the studied complex can be written as $[Co(NioxH)\,(NioxH_2)(NO_2)_2]$. Thus the above mentioned protolytic pre-equilibrium may be expressed in the following way :

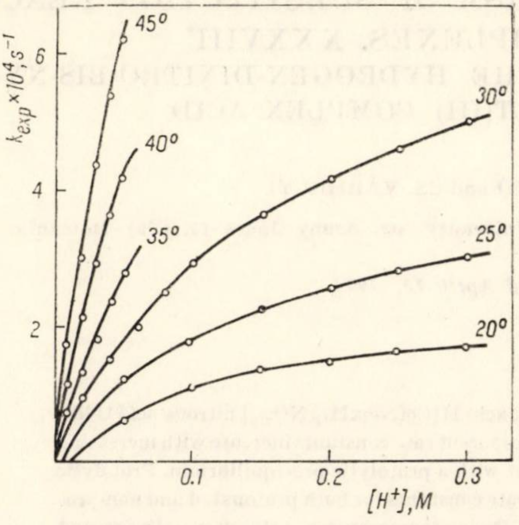


Fig. 1. — Apparent first order rate constants of the overall aquation process as a function of acidity at differing temperatures.

$$[Co(NioxH)(NioxH_2)(NO_2)_2] + H^+ \rightleftharpoons [Co(NioxH)\,(NioxH_2)\,(NO_2)\,(HNO_2)]^+ \tag{1}$$

In aqueous solutions the aquation of both protonated and non-protonated forms may be presumed according to the following equations :

$$[Co(NioxH)\,(NioxH_2)(NO_2)\,(HNO_2)]^+ + H_2O = \\ = [Co(NioxH)(NioxH_2)(NO_2)\,(H_2O)]^+ + HNO_2 \tag{2}$$

$$[Co(NioxH)\,(NioxH_2)\,(NO_2)_2] + H_2O = \\ = [Co(NioxH)\,(NioxH_2)(NO_2)\,(H_2O)]^+ + NO_2^- \tag{3}$$

At higher acidities equilibrium (1) is shifted to right, to the formation of the protonated form and increasing rate constants with increasing acidity show reaction (2) to be faster than reaction (3).

By presuming reactions (2) and (3) to be parallel first order reactions, the following kinetic equation can be given :

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c_{XH^+} + k_3\, c_X = k_{exp} c \tag{4}$$

---

[3] J. Zsakó, Z. Finta and Cs. Várhelyi, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **14**, 145 (1969)

where c, c_{XH} and c_X stand for the overal concentration of the complex, the concentrations of the protonated and of the non-protonated forms, respectively, i.e. the relation

$$c = c_{XH} + c_X \tag{5}$$

is valid ; k_2 and k_3 stand for the rate constant of reactions (2) and (3) and k_{exp} for the apparent first order rate constant, derived directly from experimental data.

The dissociation constant of the protonated form, i.e. the equilibrium constant of reaction (1) (read from right to left) can be expressed as

$$K = \frac{c_X [H^+]}{c_{XH}} \tag{6}$$

Combining eq. (4), (5) and (6) the following expression is obtained :

$$k_{exp} = \frac{k_2[H^+] + k_3 K}{K + [H^+]} \tag{7}$$

Since the proton addition makes aquation to proceed faster, diminution of the activation energy may be presumed. Thus, reaction (3) may play a less important part at lower temperatures, than at high ones. On the other hand, at higher acidities equilibrium (1) is shifted to right and c_x becomes small, consequently at lower temperatures and higher acidities in eq. (4) the term $k_3\, c_X$ is vanishing and can be neglected, which is equivalent to take $k_3 = 0$ in eq. (7).

In this approach eq. (7) gives the following relation

$$\frac{k_2}{k_{exp}} - \frac{K}{[H^+]} = 1 \tag{8}$$

Equation (8) enables us to use Irving's procedure[4] for deriving both K and k_2 values from our experimental data. In coordinates k_2 and K relation (8) is the equation of straight lines, the coordinate axis intercepts being k_{exp} and $-[H^+]$, respectively. Thus, at a given temperature each k_{exp} $-[H^+]$ pair defines a straight line.

If the above scheme is right, these straight lines must intersect each other in a single point and the coordinates of this point will give the value of k_2 and K. This graphical procedure is illustrated by figure 2.

It is apparent from this figure that experimental data are consistent with the presumed pre-equilibrium (1).

Equilibrium constants K and rate constants k_2 obtained by means of this procedure are presented in table 1.

From the temperature dependence of K the enthalpy and entropy can be derived for the dissociation of the protonated form of the complex studied. Similarly, by using the linear relationship between log (k_2/T) and $1/T$, activation enthalpy and entropy values can be derived for

---

[4] H. M. N. Irving, *Analyst*, **93**, 273 (1968).

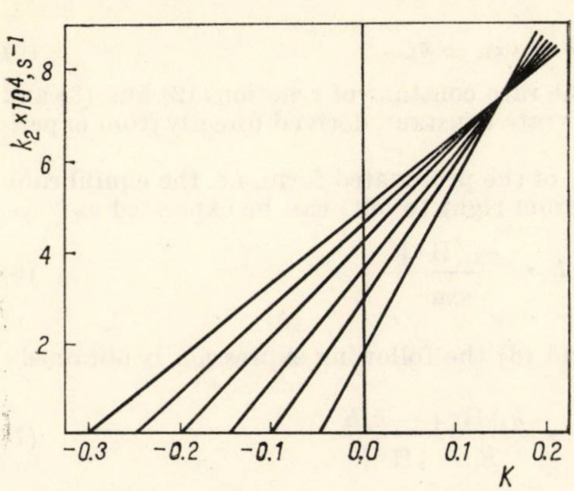


Fig. 2.—Graphical determination of K and $k_2(t = 30°)$.

Table 1

Equilibrium constant K of reaction (1) and rate constant k_2 of reaction (2)

t°	K	$k_2 . 10^3$, s^{-1}
20	0.130	0.26
25	0.147	0.46
30	0.159	0.77

the reaction (2). Results obtained by means of the least square method are the following

$$\Delta H_1 = 4.2 \pm 0.3 \text{ kcal/mole}; \quad \Delta S_1 = 10.4 \pm 1.0 \text{ Cl} \tag{9}$$

$$\Delta H_2^{\neq} = 18.3 \pm 0.6 \text{ kcal/mole}; \quad \Delta S_2^{\neq} = -12.6 \pm 2.1 \text{ Cl} \tag{10}$$

Results obtained at higher temperatures enable us to obtain information concerning reaction (3), too. Reaction and activation enthalpy and entropy values (9) and (10) allow the calculation of K and k_2 also for higher temperatures (these calculated values are presented in table 2 for all investigated temperatures).

Table 2

K and k_2 values calculated from (9) and (10)

t°	20	25	30	35	40	45
K	0.131	0.147	0.166	0.186	0.208	0.231
$k_2 . 10^3$, s^{-1}	0.26	0.45	0.77	1.28	2.09	3.37

The rate constant of reaction (3) can be expressed from equation (7) in the following form;

$$k_3 = \frac{[H^+]}{K}(k_{\text{exp}} - k_2) + k_{\text{exp}} \tag{11}$$

From apparent rate constants k_{exp} determined for various acidities at 35, 40 and 45° (see fig. 1) and K and k_2 values calculated (table 2), rate constants k_3 have been derived. Results are presented in table 3.

Table 3

Rate constant k_3 of reaction (3)

$[HClO_4].10^2$ mole/1	$k_3.10^5$, s^{-1}		
	35°	40°	45°
1	0.71	1.27	2.73
2	0.65	1.24	2.83
3	0.73	1.51	2.66
4	0.78	1.49	2.64
5	0.76	1.56	2.82
mean value	0.73	1.41	2.73

The acceptable constancy of k_3 for a given temperature pleads for the correctness of our presumed scheme. The activation enthalpy and entropy values of reaction (3), derived by means of the least square method from the above k_3 data are the following

$$\Delta H^{\neq}_{3} = 24.8 \pm 0.1 \text{ kcal/mole}; \; \Delta S^{\neq}_{3} = -1.5 \pm 2.8 \text{ Cl} \tag{12}$$

The large difference of about 6 kcal in the activation enthalpy of reactions (2) and (3) is rather easy to understand. The protonation of the NO_2 group makes the Co—N σ-bond weaker, due to the electron-withdrawing effect connected with the formation of the new O—H bond and, on the other hand, in reaction (2) a neutral molecule leaves the complex ion, whereas in reaction (3) an anion must be detached from the complex, which will carry a positive charge after the departure of the NO_2^- ion.

The relatively high acidity constant K shows the coordinated nitrous acid to be a much stronger acid, than the free one. This is a consequence of the formation of the Co—N σ-bond, but also the positive electric charge of the complex might play a definite part in this effect.

It is worth mentioning, that both activation enthalpy and entropy values are smaller in the case of the complex studied, than for the analogous dimethylglyoximato derivative. A similar *cis*-effect has been observed at the aquation of bis-α-dioximato-diseleno-cyanato complexes of cobalt (III) [5], too.

---

[5] Cs. Várhelyi, Z. Finta and J. Zsakó, *Z. anorg. Chem.*, **374**, 326 (1970).

EXPERIMENTAL

Synthesis of $H[Cio(NioxH)_2(NO_2)_2]$. 20.4 g (50 m-moles) of $Na_3[Co(NO_2)_6]$ are solved in 100 ml of water and a solution of 14.2 g 1,2-cyclohexanedionedioxime (100 m-moles) in 150 ml ethanol is added.[6] The mixture is heated on water bath, until its volume is reduced to about 120—150 ml. It is filtered and after cooling to the reddish-brown solution, about 30—40 ml conc. hydrochloric acid are added. The $H[Co(NioxH)_2(NO_2)_2]$ acid precipitates as reddish-brown dendrites. The product is filtered, washed with ice-cooled ether-ethanol mixture (10 : 1) and dried on air. Yield : 35—40 p.c.

Analysis Found : Co, 13.73 ; N, 19.02 :

From $H[Co(C_6H_9N_2O_2)_2(NO_2)_2]$ Calcd : Co, 13.57 ; N, 19.15.

Kinetic measurements. The concentration of the liberated nitrous acid was followed at 20,25, 30, 35, 40 and 45°, in solutions containing, in addition to the complex compound, various amounts of perchloric acid. The weighed samples of the complex were dissolved in pre-heated water and the required amounts of $HClO_4$, $NaNO_3$ and of sulphanilic acid solutions were added in order to obtain the desired acidity, the constant ionic strength of $\mu = 1$ M and to prevent the decomposition of the liberated HNO_2. The solutions obtained were kept in an ultrathermostat at the working temperature. The constancy of the temperature was maintained to an accuracy of $\pm 0.01°$. From time to time aliquot parts were taken and quickly ice-cooled. The concentration of liberated HNO_2 was determined colorimetrically by means of the Griess-Ilosvay diazotation reaction.[7] By introducing the sulphanilic acid before the beginning of the kinetic run—the diazotation takes place immediately after the liberation of HNO_2 and the liberated molecules cannot decompose.[1,8] In our kinetic runs samples contained 2.5×10^{-2} mole/l sulphanilic acid, while the concentration of the studied complex was of about 10^{-3} mole/l. In order to ensure the reproducibility of the results, colorimetric determinations were carried out in borax buffers.[8] Extinction was measured by using a blue filter (absorption maximum at 420 nm).

[6] Cs. Várhelyi, L. Szotyori and J. Edler, *Rev. Roumaine Chim.* **11**, 497 (1966)

[7] P. Griess, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **12**, 428 (1879); L. Ilosvay, *Bull. Soc. Chim. France*, **2**, 347 (1889).

[8] K. A. Pilkington and P. J. Staples, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 1029 (1967).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1737–1741 (1971)

RELATIVE WÄRMEÜBERGANGSZAHLEN BEIM SIEDEN VON LÖSUNGEN

Z. GROPŞIANU, D. KOHN und A. IOVI

von der Fakultät für Angewandte Chemie der Technischen Hochschule Timişoara
Bd. 30 Decembrie, 2

Eingegangen am 29. März 1971

In der Arbeit werden die Werte der relativen Wärmeübergangszahlen beim Sieden der wässerigen Lösungen folgender Substanzen bestimmt : Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat, Harnstoff, Mononatriumphosphat, Dinatriumphosphat und ein Gemisch aus Mono- und Dinatriumphosphat im molaren Verhältnis 1 : 2. Es werden Gleichungen aufgestellt zur Berechnung der relativen Wärmeübergangszahlen beim Sieden, unter atmosphärischem Druck, in Abhängigkeit von der Konzentration dieser Lösungen.

EINLEITUNG

Der Wärmeübergang beim Sieden beschäftigt viele Forscher im Hinblick der Klärung verschiedener Erscheinungen dieses Vorgangs sowie auch der Festlegung von Gleichungen zur Berechnung der Wärmeübergangszahl beim Sieden.

Die meisten, diesbezüglich aufgestellten Gleichungen, beziehen sich auf reine Flüssigkeiten und sind aufgrund des Siedemechanismus abgeleitet.

Bei Lösungen, wurde sowohl die Verwendung der allgemein für reine Substanzen aufgestellten Beziehungen empfohlen, als auch kriterielle Gleichungen vorgeschlagen, [1] beziehungsweise Ausdrücke zur Berechnung relativer Wärmeübergangskoeffizienten aufgestellt. [2–3] Alle diese Beziehungen zur Berechnung der Wärmeübergangszahlen beim Sieden setzen die Kenntnis der physikalischen Konstanten der Lösungen voraus, sowie auch von anderen Größen, die für den Vorgang des Siedens kennzeichnend sind (Durchmesser der Blasen, Berührungswinkel der Blase gegenüber der Heizfläche, die Frequenz der Blasenablösung, usw.).

---

[1] J. W. Westwater, Lecture series on ,,Boiling and two-phase flow heat transfer engineers'' Ed. H. A. Johnson, Univ. of California extension, 1965, S. 109.

[2] E. Kirschbaum, *Chem. Ing. Techn.*, **27**, 248 (1955).

[3] K. Feldkamp, ,,Heat Transfer 1970'', Fourth International, Heat Transfer Conference, vol. VI., B.7.2, Paris—Versailles, 1970.

In früheren Arbeiten [4-9] wurden die Schwierigkeiten hervorgehoben, die bei der Verwendung solcher Beziehungen auftreten, sowie auch auf die geringe Übereinstimmung hingewiesen, die zwischen den so berechneten und den experimentell bestimmten Werten besteht. [4] Gleichfalls wurden einfache Ausdrücke zur Berechnung der Wärmeübergangszahlen beim Sieden aufgestellt. In diesen Ausdrücken wird die Wärmeübergangszahl beim Sieden verschiedener Lösungen, als Funktion der Konzentration und der Heizflächenbelastung, beziehungsweise der Temperaturdifferenz, ausgedrückt.

ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die vorliegende Arbeit verfolgt die Aufstellung von Gleichungen zur Berechnung der relativen Wärmeübergangszahl beim Sieden von Lösungen, die in der chemischen Verfahrenstechnik von Bedeutung sind.

Die relative Wärmeübergangszahl beim Sieden von Lösungen ist durch den Ausdruck $\alpha_r = \frac{\alpha_L}{\alpha_W}$ gegeben, in welchem α_L und α_W die Wärmeübergangszahl beim Sieden der Lösung beziehungsweise des Wassers darstellen und zwar unter gleichen Bedingungen hinsichtlich Druck und Heizflächenbelastung.

Ausgehend von den experimentell bestimmten Werten für die Wärmeübergangszahl beim Sieden von Lösungen, beziehungsweise von den mit den aufgestellten Gleichungen berechneten Werten, sowie auch von der Gleichung für die Wärmeübergangszahl beim Sieden von Wasser unter atmosphärischem Druck [4-9], $\alpha_W = 2{,}915.\ q^{0.7}\,\mathrm{W/m^2.grd.}$ wurden die relativen Wärmeübergangszahlen beim Sieden wässeriger Lösungen folgender Substanzen berechnet : Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat. Harnstoff, Mononatriumphosphat, Dinatriumphosphat, Gemisch von Mono- und Dinatriumphosphat im molaren Verhältnis von 1 : 2.

Die erhaltenen Werte der relativen Wärmeübergangszahlen im Bereich des intensiven Siedens mit Blasenbildung sind in den Abbildungen 1—6 als Funktion der Konzentration der Lösungen dargestellt. Die Heizflächenbelastung lag zwischen 85×10^3 und 57×10^4 W/m².

Aus den experimentellen Werten, beziehungsweise aus den Darstellungen wurden Gleichungen abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen der relativen Wärmeübergangszahl beim Sieden von Lösungen und der Konzentration der Lösungen zum Ausdruck bringen. Diese Gleichungen lauten :

$$\alpha_r = k_r\,.\,C^{-a}$$

---

[4] Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine de Chim.*, **14**, 451 (1969).

[5] Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine de Chim.*, **14**, 721 (1969).

[6] Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine de Chim.*, **14**, 873 (1969).

[7] Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine de Chim.*, **14**, 1031 (1969).

[8] Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Bult. şti. tech. al I.P. Timişoara Seria Chimie*, **15**, 31 (1970).

[9] Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine de Chim.*, **15**, 887 (1970).

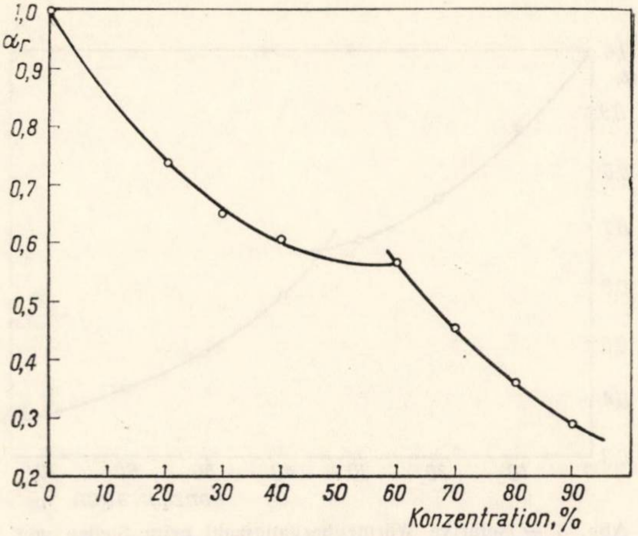


Abb. 1. — Relative Wärmeubergangszahl beim Sieden von Ammoniumnitratlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen.

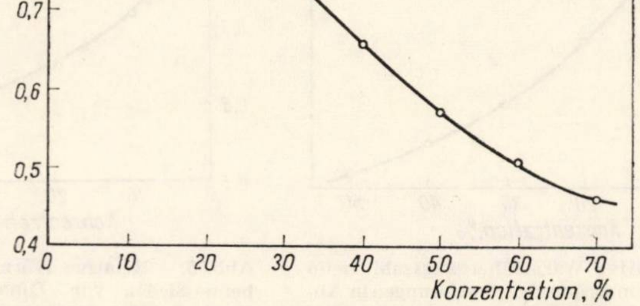


Abb. 2. — Relative Wärmeübergangszahl beim Sieden von Kaliumnitratlösungen in Abhängigkeit der Konzentration der Lösungen.

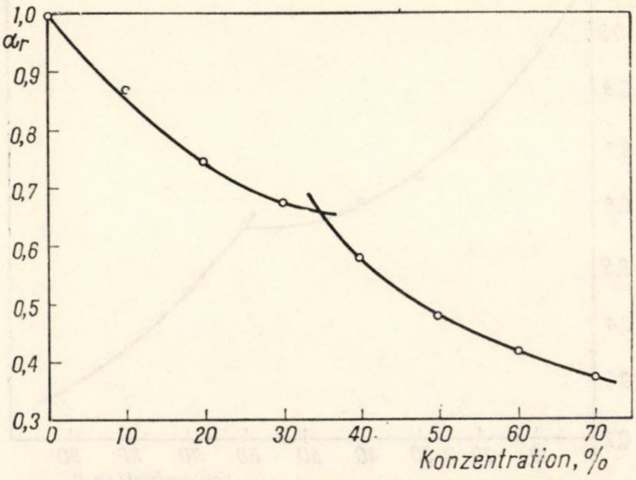


Abb. 3. — Relative Wärmeübergangszahl beim Sieden von Harnstofflösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen.

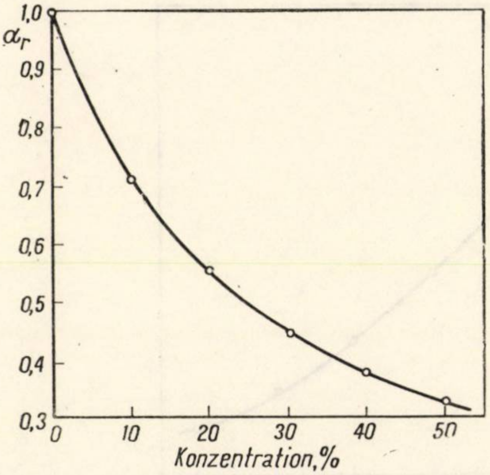


Abb. 4. — Relative Wärmeübergangszahl beim Sieden von Mononatriumphosphatlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen.

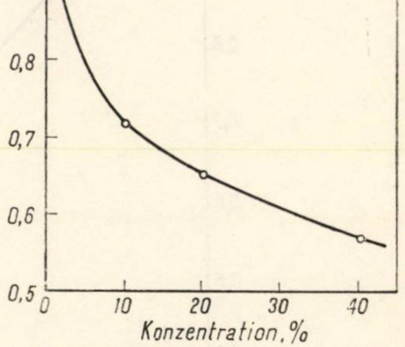


Abb. 5. — Relative Wärmeübergangszahl beim Sieden von Dinatriumphosphatlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen.

Die Konstanten k_r und a haben Werte, die von der Art der Lösung abhängen. Die Konzentration C, wird in prozentuellen Massenanteilen ausgedrückt.

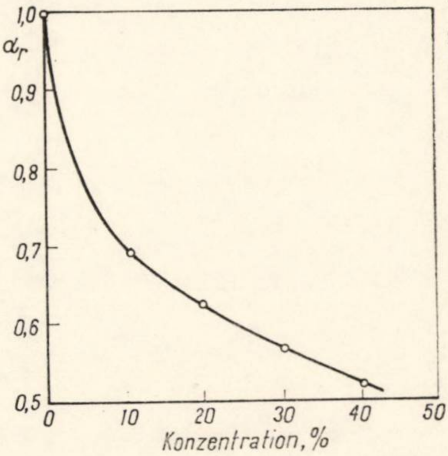


Abb. 6. — Relative Wärmeübergangszahl beim Sieden von Lösungen, die ein Gemisch von Mono- und Dinatriumphosphat enthalten im Verhältnis 1 : 2, in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungen.

Die Werte der Konstanten k_r und a, für verschiedene Lösungen und Konzentrationsbereiche sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Die Werte der Koeffizienten k_r und a

Lösung	Konzentrationsbereich % Massenanteil	k_r	a
Ammoniumnitrat [4]	20—60	1,465	0,23
	60—90	$4{,}03.10^2$	1,6
Kaliumnitrat [9]	20—40	3,075	0,386
	40—70	7,26	0,65
Harnstoff [8]	bis zu 35	1,465	0,226
	35—70	1,025	0,78
Mononatriumphosphat [5]	bis zu 20	1,56	0,345
	20—50	3,17	0,575
Dinatriumphosphat [6]	bis *zu* 40	0,835	0,165
Gemisch von Mononatriumphosphat und Dinatriumphosphat in einem molaren Verhältnis 1 : 2[7]	bis zu 20	0,948	0,135
	20—40	1,43	0,273
Natriumorthophosphat [8]	bis zu 30	1,25	0,314

Abschließend kann gesagt werden, daß die aufgestellten Gleichungen, die Berechnung der relativen Wärmeübergangszahl beim Sieden von Lösungen, für jedwelche gegebene Konzentration, erlauben.

Revue Roumaine de Chimie, 16, *11,* **1737—1741 (1971)**

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1743–1747 (1971)

LÖSLICHKEITSGLEICHGEWICHTE IN DEM FÜNFSTOFFSYSTEM PO_4^{3-}, Cl^- || K^+, NH_4^+, H^+-LÖSUNGSMITTEL. I

DER EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE LÖSLICHKEITSGLEICHGEWICHTE IM GEGENSEITIGEN $H_2PO_4^-$, Cl^- || K^+, NH_4^+ $-H_2O$-VIERSTOFFSYSTEM

A. IOVI und C. ḤAIDUC

von der Fakultät für Angewandte Chemie an der Technischen Hochschule, Timişoara, Bd. 30 Decembrie, 2

Eingegangen am 16. März 1971

In der Arbeit wurden die Löslichkeitsgleichgewichte in dem gegenseitigen $H_2PO_4^-$, Cl^- || K^+, NH_4^+ $-H_2O$-Vierstoffsystem in einem Temperaturbereich von 20–80° für KCl und $NH_4H_2PO_4$ beziehungsweise NH_4Cl und KH_2PO_4-Gemische in einem Molverhältnis von 1 : 1 untersucht. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß sich die relative Löslichkeit der Cl^--Ionen durch das Ansteigen der Temperatur verkleinert, wobei sich diese jedoch für die höchste Arbeitstemperatur bei Werten über 50% halten. Für die K^+- beziehungsweise NH_4^+-Ionen hat die Temperatur einen geringen Einfluß auf deren Löslichkeit. Diese – durch röntgenographische Untersuchungen auf den Rückstand geprüften – Ergebnissen weisen auf die Möglichkeit einer Trennung der Cl^--Ionen aus den Gemischen durch eine Wasserextraktion hin, wobei Mischkristalle von Ammonium- und Kaliumphosphaten entstehen, die ein wertvolles Düngemittel darstellen. Die Schlußfolgerung der experimentellen Daten eröffnen die Möglichkeit der Verwertung inländischer Kaliumvorkommen in Form von komplexen, konzentrierten, Cl^--freien Düngemitteln.

EINLEITUNG

Die besondere agrochemische Bedeutung der N-, P- und K-Verbindungen hat die Aufmerksamkeit vieler Wissenschaftler auf die Systeme PO_4^{3-}, Cl^- | |K^+, NH_4^+, H^+ gelenkt, um deren Löslichkeitsgleichgewichte zu untersuchen, um die Abscheidungsbedingungen der Komponenten zu bestimmen und um gleichzeitig die Möglichkeit für das Erhalten von chlorfreien Verbindungen, bei der Verwendung von KCl als Ausgangsstoff, festzulegen.

Die Ammonium- und Kaliumphosphate bilden, wie bekannt, Mischkristalle von unbegrenzter gegenseitiger Löslichkeit. Die Literaturangaben über das Dreistoffsystem $H_2PO_4^-$ | | K^+, NH_4^+ $-H_2O^{1-3}$ geben Hinweise

---

[1] E. Z. Jänecke, *Z. phys. Chem.*, **127**, 71 (1927).

[2] P. Askenasy und F. Nessler, *Z. anorg. allg. Chem.*, **189**, 305 (1930).

[3] N. S. Kurnakov, A. I. Svorykin und V. I. Ketkovich, *Izvest. Sekt. fiz. khim. analisa*, **16**, 108 (1948).

auf die Löslichkeitsisothermen für verschiedene Temperaturen und über die Zusammensetzung der festen Phasen.

Das Erhalten von Kalium-Ammoniumphosphat durch die Austauschreaktion $KCl+NH_4H_2PO_4 \rightleftharpoons NH_4Cl+KH_2PO_4$ wurde für wässerige Lösungen und in Schmelzen untersucht. [3-5] Die Untersuchungen für wässerige Lösungen beziehen sich auf das gegenseitige $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+ - H_2O$-Vierstoffsystem bei 25°, dessen Löslichkeitsdiagramm zu der Schlußfolgerung führt, daß das Kristallisierungsfeld des Doppelphosphats fast die ganze Fläche des Diagramms einnimmt. Untersuchungen der Phasenzusammensetzung der kristallisierten Komponenten wurden erst in letzter Zeit unternommen und diese auch nur für eine qualitative Bestimmung. [6]

Um zusätzliche Daten über die Löslichkeitsgleichgewichte in dem Fünfstoffsystem $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+, H^+$-Lösungsmittel im Zusammenhang mit der Zusammensetzung der kristallisierten Phasen zu erhalten, wurde das System von uns einer systematischen Untersuchung unterzogen. Eine ähnliche Arbeit mit interessanten praktischen Ergebnissen wurde von Brunisholz und Bodmer über das $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, Na^+ - H_2O$-System durchgeführt. [7]

In der vorliegenden Arbeit sind unsere Ergebnisse über die Löslichkeit im System $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+ - H_2O$ /freie $[H^+] = 0$ / angegeben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Bestimmungen der Löslichkeiten wurden auf analytischem Wege durchgeführt. Die Proben wurden in einem Thermostat bis zur Einstellung des Gleichgewichtes unter ständigem Rühren gehalten. Die Zeit bis zu der Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes wurde an Hand von Konzentrationsänderungen der gelösten Komponenten festgestellt. Die Untersuchungen zeigten, daß dafür ungefähr 5—6 Stunden nötig sind. Daher wurden alle Proben unter stän-Rühren 10 Stunden im Thermostat bei entsprechender Temperatur gehalten.

Die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen wurde nach üblichen analytischen Methoden festgestellt. Für die Bestimmung von K^+ wurde ein Flammphotometer der Type C Zeiss Jena Modell III verwendet, wobei die Lösung vorher auf eine 10—100 mg/l Konzentration gebracht wurde. Die erhaltenen Ergebnisse wurden teilweise gravimetrisch ($KClO_4$) nachgeprüft. Die Dosierung von PO_4^{3-} wurde komplexometrisch durch Titration mit $MgCl_2$ mit Verwendung von Eriochrom schwarz T [8] durchgeführt. Die Bestimmung von Cl^- erfolgte potentiometrisch mit $AgNO_3$. Für die Dosierung des Ammoniums wurde die Kjeldahlmethode verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse stimmten mit den durch die Elektronneutralitätsgleichung für Lösungen erhaltenen Resultaten überein. Für die Bestimmung des freien Säuregehaltes wurde die Titriermethode mit NaOH, in Gegenwart von Bromkresolgrün als Indikator, verwendet. Alle Lösungen ergaben einen Nullwert für den freien Säuregehalt.

Die Zusammensetzung der, mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden, festen Phasen wurde röntgenographisch bestimmt. Dabei wurde ein Horizontal-Zählrohr-Goniometer TUR-M-61

---

[4] A. G. Bergman, V. P. Radyschchev, I. N. Nikonova, V. N. Sveshnikova, E. B. Sternina und M. A. Iaţuk, *Izvest. Sekt. fiz. khim. analisa*, **15**, 157 (1947).

[5] A. I. Svorykin und F. M. Perelman, *Zhur. neorg. Khim.*, **1**, 1523 (1956).

[6] A. I. Soklakov, N. A. Vasilenko, A. M. Pavlidis und N. L. Portnova, *Zhur. neorg. Khim.*, **14**, 2867 (1969).

[7] G. Brunisholz und N. Bodmer, *Helv. Chim. Acta.*, **46**, 2566 (1963).

[8] C. Liteanu, „Chimie analitică cantitativă", Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964, S. 508.

Geiger-Müller Zählrohr CuKα-Strahlung, Drehgeschwindigkeit 1/min., linearer Impulsdichteschreiber) verwendet.

Die Messungen wurden nach einem Filtrieren bei entsprechender Temperatur und Trocknen bei 105° durchgeführt.

Die Löslichkeiten wurden auf Proben, aus reinem (*p.a.*) KCl, $NH_4H_2PO_4$ beziehungsweise NH_4Cl, KH_2PO_4 mit einem 1 : 1 Molverhältnis, in dem Temperaturbereich von 20—80°, bestimmt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Wie zu ersehen ist, sind die Löslichkeiten von der Natur des Ausgangsgemisches unabhängig, was ein Beweis für die richtige Bestimmung der für die Einstellung des Gleichgewichtes nötigen Zeit darstellt. Die Tabelle enthält auch die qualitative Phasenzusammensetzung der nichtgelösten Substanz, die röntgenographisch bestimmt wurde. Die Daten dieser Bestimmung sind Abb. 1 gegeben, worin auch die Röntgen-Beugungsspektren für die reinen Substanzen [9,10] enthalten sind.

Die Nummerierung der Röntgen-Beugungsspektren in Abb. 1 entspricht den Lösungsrückständen der in Tabelle 1 angegebenen Lösungen.

Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, liegen die Linien der festen Rückstände zwischen denen der reinen Substanzen und zeigen somit an, daß diese Mischkristalle von zwei festen Phasen (K, NH_4)Cl und (K, NH_4)H_2PO_4 sind.

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Konzentrationsänderung der Lösungen von der Temperatur angegeben. In dem Diagramm entspricht $[K^+]+[NH_4^+]=100$; $[H_2PO_4^-]+[Cl^+]=100$. Gleichzeitig ist die Änderung des Verhältnisses Mol H_2O zu 100 Mol gelöster Substanz angegeben.

Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, führt die Extraktion mit Wasser bei Zimmertemperatur zu der Beseitigung des Cl^- aus dem Ausgangsgemisch. Bei einem Anstieg der Temperatur verringert sich der $H_2PO_4^-$-Gehalt in der festen Phase ohne eine wesentliche Vergrößerung seiner Konzentration in der Lösung zu bewirken. Das Abkühlen einer Lösung, die im erwärmten Zustand erhalten wurde (z.B. bei 80°), führt jedoch durch Abkühlen zu einem Ausscheiden der Phosphate aus der Lösung, wobei die Cl^--Ionen praktisch in der Lösung verbleiben. Das Trennen der Chloride von den Phosphaten ist nicht von einer gleichzeitigen Separierung der Ammonium- und Kaliumionen begleitet. Sowohl die Lösung als auch der Lösungsrückstand enthalten beide die besagten Ionen. Wenn die Herstellung von komplexen N^-, P^-, K-Düngemitteln aufgrund von Austauschreaktionen gerechtfertigt ist, so ist die Herstellung von primärem Kaliumphosphat nicht möglich. Um die letztgenannte Möglichkeit zu ermitteln, werden die Versuche mit einer Änderung des Reaktionsmediums fortgesetzt.

---

[9] L. I. MIRKIN, „Spravochinik po rentgenostrukturnomu analizu poli-kristallov, Gos. Izd. Fiz. Mat. Literatury, MOSKAU, 1961, S. 442, 444, 468, 470, 472.

[10] A. S. KARNAUHOV, I. N. LEPESHKOV und A. F. FURSOVA, *Zhur. neorg. Khim.*, **14**, 1939 (1969).

Tabelle 1

Wasserlöslichkeit der äquimolekularen Gemische des Systems $H_2PO_4^-$, $Cl^- \| K^+, NH_4^+$

Probennummer	Temperatur, °C	Ausgangszusammensetzung								Dichte der gesättigten Lösungen	Feste Phasen
		a				*b*					
		$KCl+NH_4H_2PO_4$				$NH_4Cl+KH_2PO_4$					
		Die Konzentration der gesättigten Lösungen Mol/l									
		H_2PO_4	Cl	K	NH_4	H_2PO_4	Cl	K	NH_4		
1	20	0,60	4,77	2,18	3,19	0,60	4,77	2,18	3,19	1,1585	$(K,NH_4)Cl+(K,NH_4)H_2PO_4$
2	25	0,70	4,76	2,18	3,28	0,70	4,72	2,18	3,24	1,1640	,,
3	40	1,00	4,49	2,31	3,18	1,00	4,39	2,31	3,08	1,1690	,,
4	60	1,50	4,36	2,44	3,42	1,50	4,36	2,44	3,42	1,1880	,,
5	75	2,20	4,36	2,82	3,74	2,20	4,26	2,82	3,64	1,2360	,,
6	80	2,50	4,23	2,95	3,78	2,50	4,22	2,95	33,77	1,2479	,,

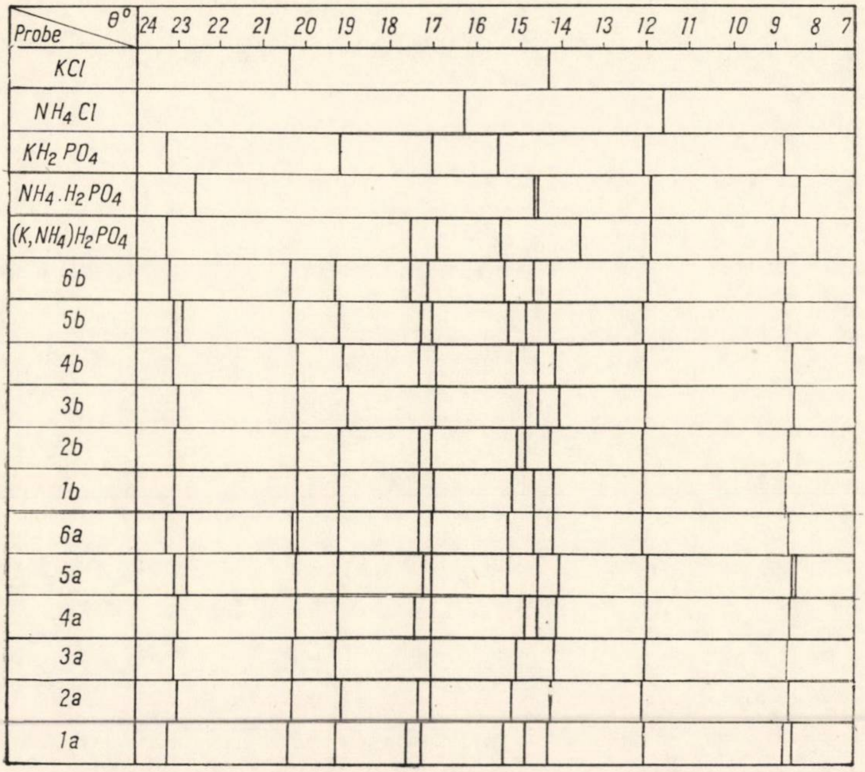


Abb. 1. — Diagrammphasen im $H_2PO_4^-$, Cl^- || K^+, NH_4 - System.

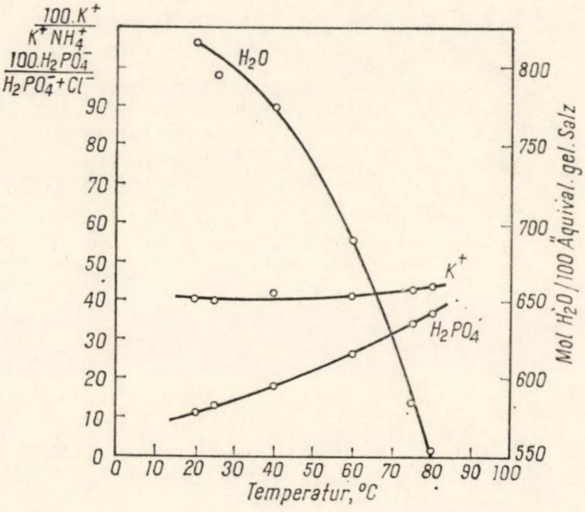


Abb. 2. — Konzentrationsänderung der Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1749—1757 (1971)

COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES HYDROXYACIDES. XIX*

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE ET CONDUCTOMÉTRIQUE DU SYSTÈME In(III)-ACIDE D-SACCHARIQUE ET SACCHARATE DE POTASSIUM

EUGENIA PERŢE et CONST. GH. MACAROVICI

Institut de Chimie, Cluj, 65—103, str. Donath

Reçu le 31 mars 1971

Le présent ouvrage contient les résultats obtenus à l'interaction de l'ion d'indium avec l'acide D-saccharique et le saccharate de potassium, par titrage potentiométrique et conductométrique. On a essayé d'expliquer le phénomène de complexation et d'établir le rapport de combinaison, en fonction du pH de la solution. Les constantes d'équilibre ont été calculées selon la méthode décrite dans des ouvrages précédents, [1−3] pour un plus large intervalle de pH. On est arrivé à la conclusion que le rapport de combinaison entre les composants est de 1 : 1 et que l'indium existe en solution sous forme différemment complexée : In ZH^+_4, $InZH^0_3$ et $InZH^-_2$.

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE

a) PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les conditions de travail, l'appareillage, la méthode, ainsi que la concentration des solutions, le volume et la force ionique sont les mêmes que dans nos ouvrages précédents.[1−3]

1. Des mélanges réalisés en partant de solutions aqueuses contenant des ions d'indium et de l'acide D-saccharique, en différents rapports molaires, et un excès d'alcalinité connu ont été titrés par l'acide chlorhydrique.

2. Des solutions aqueuses contenant de l'indium et du saccharate de potassium et un excès connu d'hydroxyde ont été titrées par acide chlorhydrique.

Les résultats ont été recalculés et exprimés en moles de base consommées.

b) RÉSULTATS

La figure 1 contient les courbes de titrage des mélanges d'indium et d'acide D-saccharique dans différents rapports molaires : 1 : 0,5 ; 1 : 1 ;

---

* E. Perţe et Const. Gh. Macarovici, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai*, **2,** 45 (1971).

[1] Const. Gh. Macarovici et E. Perţe, *Bul. Inst. Politeh. Iaşi*, **16** (1—2), 103 (1970).

[2] E. Perţe et Const. Gh. Macarovici, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Chem.*, **1970,** *1*, 23.

[3] E. Perţe et Const. Gh. Macarovici, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai*, **2,** 45 (1971).

1 : 2 ; et 1 : 3 (fig. 1, 3—4—5—6). Toutes présentent un seul saut de potentiel, et pour le mélange équimolaire (fig. 1—4) la consommation de base pour chaque saut est de quatre équivalents, comme pour le système avec du gallium. [3] L'allure des autres courbes plède également pour la combinaison ayant un rapport 1 : 1 et leur additivité horizontale reste partout la même. La décroissance du pH des mélanges, comparé au pH des composants purs, indique une interaction entre eux, accompagnée par l'augmentation de la concentration des ions d'hydrogène. La forme des courbes atteste qu'une forte partie du domaine d'existence de la combinaison complexe qui se forme est couverte.

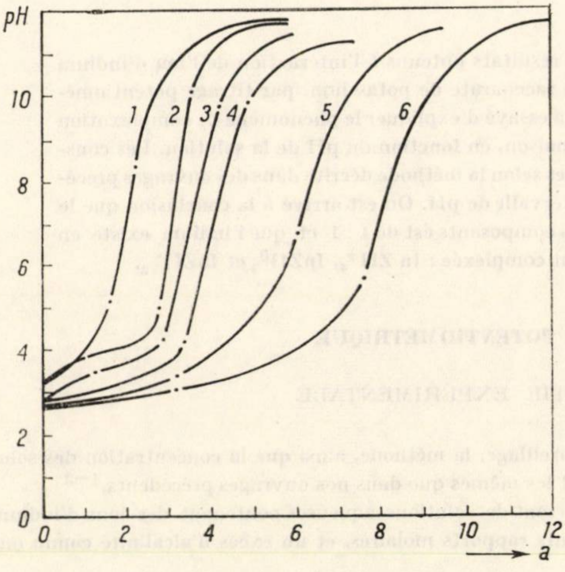


Fig. 1. — Titrage potentiométrique du système In(III)—H_2ZH_4.

1) H_2ZH_4 : *2)* In(IIII) ; *3—6*) 1 : 0,5 ; 1 : 1 ; 1 : 2 ; 1 : 3.

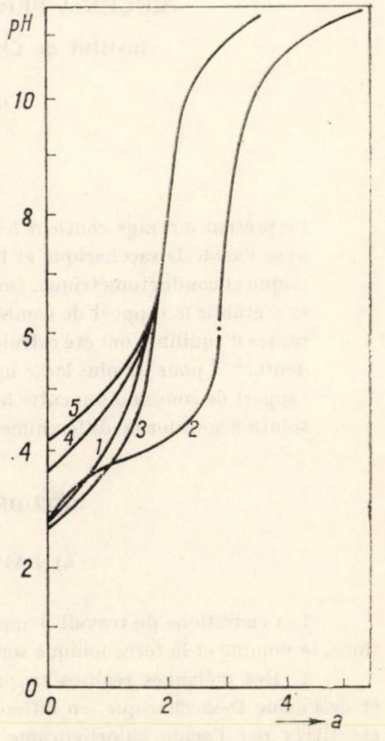


Fig. 2.— Titrage potentiométrique du système In(III)—K_2ZH_4.

1) K_2ZH_4 ; *2)* In (III) ; *3—5)* 1 : 1 ; 1 : 2 1 : 3.

En titrant les mélanges effectués avec du saccharate de potassium à différentes proportions de composants (fig. 2, 3—5), on consomme seulement deux équivalents de base pour toutes les épreuves. Le fait confirme le titrage des mélanges par l'acide D-saccharique où, pour le rapport équimolaire on consomme quatre équivalents, et d'où on déduit que l'indium est lié par deux valences aux fonctions carboxyliques et par deux autres aux fonctions oliques. [4]

---

[4] E. Perţe, «L'interaction du Ga^{3+} et de l' In^{3+} avec l'acide D-gluconique et D-saccharique». Thèse de doctorat, Institut de Chimie, Filiale de Cluj, 1968, p. 167.

e) DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

En titrant les mélanges de In(III)-acide D-saccharique en rapport équimolaire (fig. 1—4), après la consommation de deux équivalents de base, on constate un pH identique à celui de l'acide D-saccharique seul (fig. 1—1) pour a = 0. Par le mélange des composants on met en liberté dès le commencement deux ions d'hydrogène et les réactions qui ont lieu sont les suivantes :

$$In^{3+} + H_2ZH_4 \rightleftharpoons InZH_4^+ + 2H^+ \qquad pH = 2{,}78 \qquad (1)$$

$$InZH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons InZH_3^0 + H_2O \qquad pH = 3{,}70 \qquad (2)$$

$$InZH_3^+ + OH^- \rightleftharpoons InZH_2^- + H_2O \qquad pH = 6{,}98 \qquad (3)$$

Les équilibres qui ont lieu dans le système sont :

$$In^{3+} + ZH_4^{2-} \rightleftharpoons InZH_4^+ \qquad K_{II} = \frac{[InZH_4^+]}{[In^{3+}][ZH_4^{2-}]} \qquad (4)$$

$$In^{3+} + ZH_4^{2-} \rightleftharpoons InZH_3^0 + H^+ \qquad K_{III} = \frac{[H^+]\,[InZH_3^0]}{[In^{3+}]\,[ZH_4^{2-}]} \qquad (5)$$

$$In^{3+} + ZH_4^{2-} \rightleftharpoons InZH_2^- + 2\,H^+ \qquad K_{IV} = \frac{[H^+]^2\,[InZH_2^-]}{[In^{3+}][ZH_4^{2-}]} \qquad (6)$$

Pour le calcul de ces équilibres nous partons des équations presque identiques à celles trouvées pour les systèmes à gallium. [3] En fin de compte on obtient des relations semblables à celles de nos ouvrages antérieurs. [1-3] Pour le calcul des constantes d'équilibre nous avons besoin de K_6 et K_7, qu'on détermine comme pour le système Ga(III)$-H_2ZH_4$. Elles représentent les constantes de dissociation des combinaisons :

$$InZH_4^+ \rightleftharpoons InZH_3^0 + H^+ \qquad K_6 = \frac{[InZH_3^0]\,[H^+]}{[InZH_4^+]} \qquad (7)$$

$$InZH_3^0 \rightleftharpoons InZH_2^- + H^+ \qquad K_7 = \frac{[InZH_2^-]\,[H^+]}{[InZH_3^0]} \qquad (8)$$

Des représentations graphiques (fig. 3 et 4) il résulte que $K_6 = 5{,}01 \cdot 10^{-4}$ et $K_7 = 3{,}76.10^{-3}$.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 11, 1749–1757 (1971)

Les constantes d'équilibre calculées après avoir déterminé toutes les inconnues sont incluses dans le tableau 1.

Pour nous rendre compte du processus de réaction de complexation nous avons représenté graphiquement la quantité en pour cent de l'indium

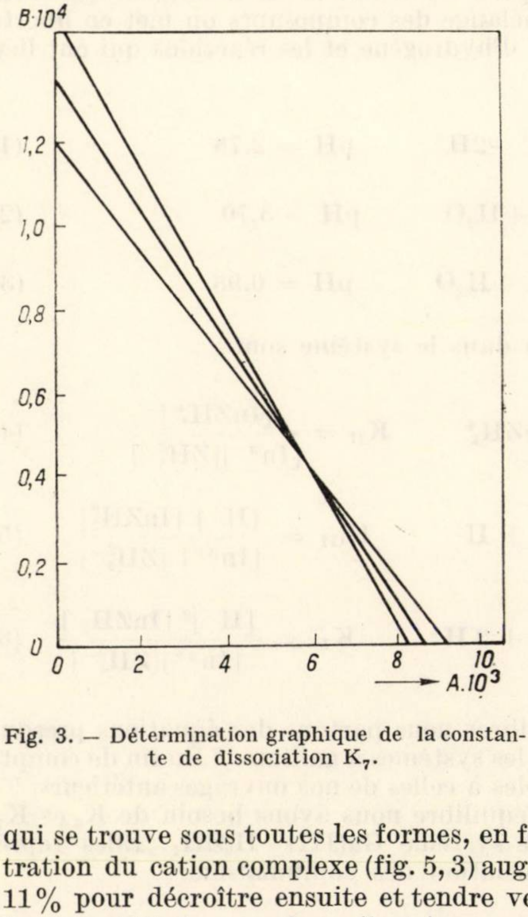


Fig. 3. – Détermination graphique de la constante de dissociation K_7.

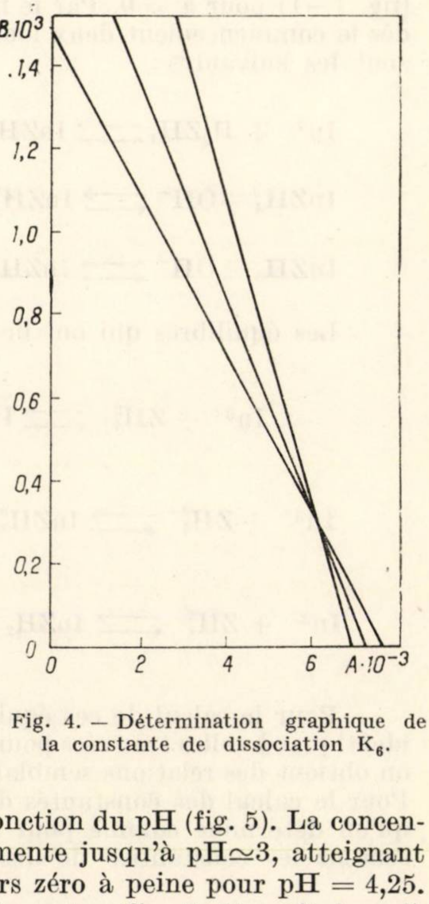


Fig. 4. – Détermination graphique de la constante de dissociation K_6.

qui se trouve sous toutes les formes, en fonction du pH (fig. 5). La concentration du cation complexe (fig. 5, 3) augmente jusqu'à $pH \simeq 3$, atteignant 11% pour décroître ensuite et tendre vers zéro à peine pour $pH = 4{,}25$. La quantité de complexe électriquement neutre (fig. 5, 2) croît jusqu'à $pH = 3{,}22$ puis décroît, pendant que la quantité d'anion complexe (fig. 5, 1) qui se trouve dans le système depuis le commencement de la réaction en proportion de 11,6% augmente avec la croissance du pH jusqu'à 77,8%. Les ions libres d'indium (fig. 5, 4) décroissent de 73% à 7% entre les mêmes intervalles de pH. L'indium hydrolysé pendant la première étape croît en pourcentage jusqu'à un $pH = 3{,}15$ d'où il décroît vers zéro, pendant que l'indium hydrolysé pendant la seconde étape, croît continuellement.

La somme des pourcentages pour un certain pH est comprise entre 99,78 et 100%.

Tableau 1

Valeurs procentuelles de l'indium complexé, libre et hydrolysé et constantes de formation des complexes

a	pH	% $InZH_4^+$	% $InZH_3^0$	% $InZH_2^-$	% In^{3+}	% $InOH^{2+}$	% $In(OH)_2^+$	% Total	K_I	$K_{II} \cdot 10^{-4}$	$K_{III} \cdot 10^{-6}$
0,3	2,90	9,804	2,92	11,63	73,28	2,16	0.21	100,01	2,32	8,72	4,32
0,5	2,95	10,77	3,46	14,81	68,56	2,18	0,21	99,99	2,42	9,07	4,55
0,8	2,99	11,08	4,08	20,02	52,20	2,27	0,28	99,93	2,14	8,05	3,86
1,0	3,07	9,22	4,07	23,96	59,72	2,61	0,39	99,97	1,24	4,66	3,70
1,5	3,15	9,13	4,85	34,30	48,84	2,85	0,50	100,46	1,06	3,98	1,99
2,0	3,22	8,82	5,50	45,66	37,20	2,30	0,48	99,95	1,36	5,09	2,55
2,5	3,33	6,73	5,41	57,86	27,24	2,17	0,46	99,87	1,08	4,06	2,04
								K moyennes	1,66	6,23	3,43
2,8	3,54	2,59	3,38	58,70	29,80	3,85	1,68	100,00			
3,0	3,70	1,45	2,80	70,01	19,72	3,68	2,31	99,96			
3,5	4,25	0,13	0,87	77,85	6,73	4,45	9,99	100,00			

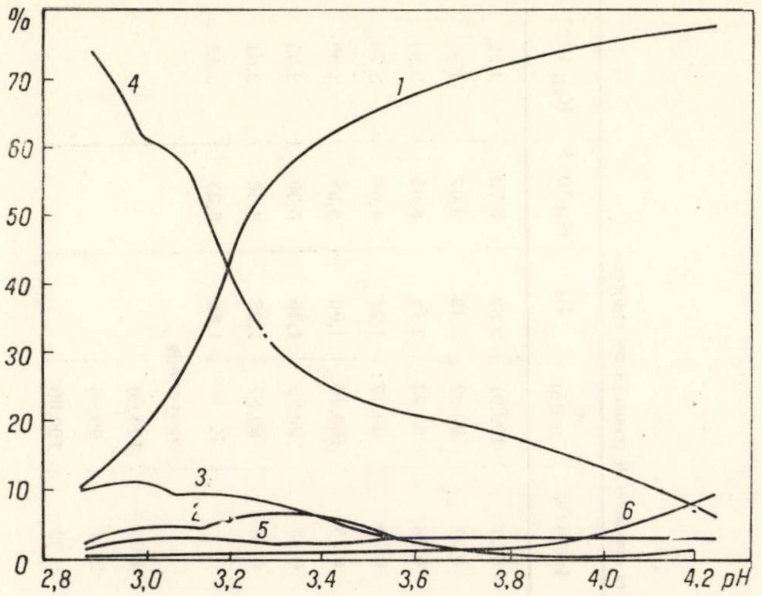


Fig. 5. — Concentrations procentuelles des différentes espèces présentées dans la solution du système In(III)—H_2ZH_4—KOH—H_2O en fonction du pH.

1) $InZH_2^-$; 2) $InZH_3^0$; 3) $InZH_4^+$; 4) In^{3+} ; 5) $InOH^{2+}$; 6) $In(OH)_2^+$.

ÉTUDE CONDUCTOMÉTRIQUE

L'appareillage et la méthode de travail sont les mêmes que ceux utilisés pour le système au gallium.

On a réalisé les titrages suivants :

1. La solution aqueuse d'azotate d'indium a été titrée par du saccharate de potassium.
2. Une quantité constante de la solution d'azotate d'indium avec des quantités de plus en plus grandes de saccharate de potassium ont été titrées par hydroxyde de potassium.
3. Des mélanges d'azotate d'indium et de saccharate de potassium ont été titrés par des bases.
4. On a effectué des séries isomolaires avec des solutions d'azotate d'indium et de saccharate de potassium.

En titrant l'azotate d'indium 2.10^{-3} M par du saccharate de potassium 2.10^{-2} M (fig. 6—1) la conductivité croît jusqu'au rapport molaire 1 : 1, après quoi elle décroît légèrement, et après un minimum enregistré pour une consommation d'approximativement 1,5 d'équivalents de saccharate, elle croît de nouveau et rapidement. Dans ce cas ceci est dû à la formation d'un complexe et à l'excès de saccharate ajouté. En répétant le titrage, mais en attendant dix minutes après chaque lecture, la courbe présente la même allure, sauf un léger déplacement (fig. 6,2).

Le même graphique représente également la courbe de pH, ce qui nous permet d'observer que le pH décroît pour commencer, ensuite reste presque constant, et après la consommation d'un équivalent de saccharate de potassium, croît assez rapidement (fig. 6—3).

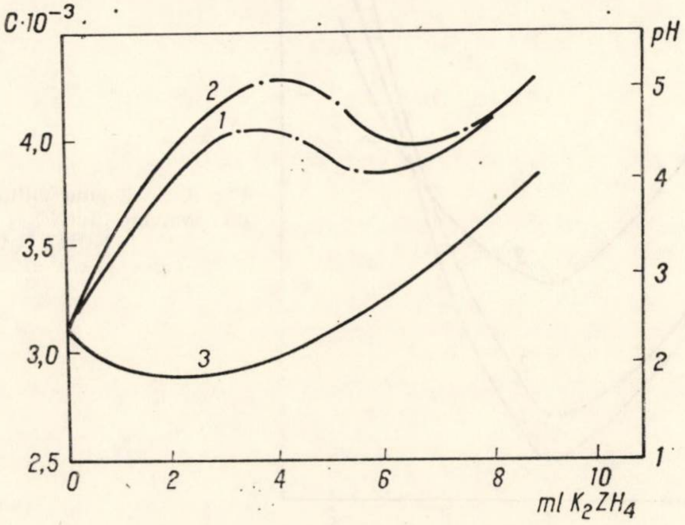


Fig. 6. — Titrage conductométrique :
1) $In(NO_3)_3$ avec K_2ZH_4; 2) Après 10 minutes; 3) Courbe du pH.

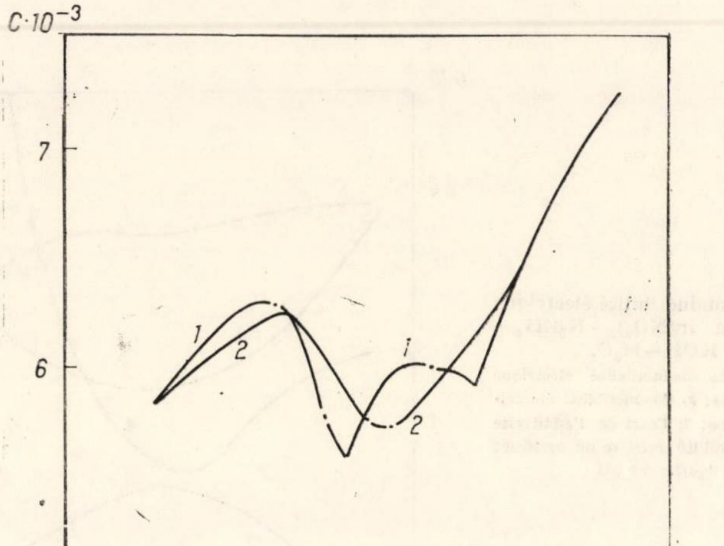


Fig. 7. — Conductibilité électrique du système :
1) $In(NO_3)_3 - K_2ZH_4 - KOH - H_2O$; 2) Après 24 heures.

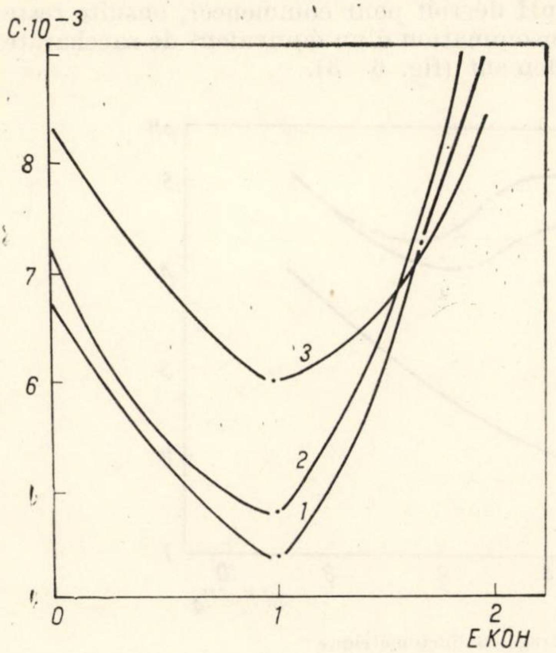


Fig. 8. — Conductibilité électrique du système $In(NO_3)_3 - K_2ZH_4 - -KOH-H_2O$.

1) 1 : 1; 2) 1 : 2; 3) 1 : 3.

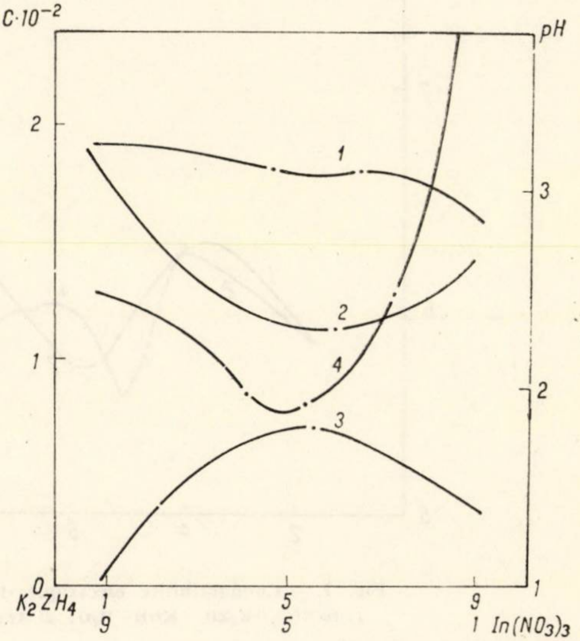


Fig. 9. — **Conductibilité électrique du système $In(NO_3)_3-K_2ZH_4-$ $-KOH-H_2O$.**

1) Somme de la conductibilité électrique des composants; 2) Conductibilité électrique du système; 3) Ecart de l'additivité de la conductibilité relative du système; 4) Courbe du pH.

On a également effectué le titrage suivant : en maintenant la quantité d'azotate d'indium constante (4 ml) on a augmenté la quantité de saccharate de potassium (de 1,5 à 12 ml). En titrant par l'hydroxyde de potassium 0,1 M la conductibilité croît jusqu'à la consommation d'un équivalent, après quoi elle décroît légèrement, pour croître de nouveau assez rapidement (fig. 7—1). On a répété l'opération en éprouvettes, en laissant les solutions au repos pour 24 heures ; les courbes de conductibilité présentent le même tracé, avec la différence d'être moins accentuées (fig. 7—2). La croissance de la conductibilité est conditionnée au commencement par la mise en liberté des ions d'hydrogène, et dans la partie finale par l'excès de base.

Lors du titrage par l'hydroxyde de potassium 0,1 M des mélanges d'azotate d'indium et saccharate de potassium, les deux ayant une concentration de 2.10^{-3} M, en rapports molaires de 1 : 1, 1 : 2 et 1 : 3 on observe une diminution de la conductibilité jusqu'à la consommation d'un équivalent alcalin, suivi d'une croissance brusque comme pour les systèmes étudiés antérieurement (fig. 8).

En utilisant la méthode des séries isomolaires avec de l'azotate d'indium et du saccharate de potassium 2.10^{-3} M, pour un volume total de 40 ml, on remarque un maximum de conductibilité pour le rapport molaire entre composants de 1 : 1 (fig. 9,3).

La courbe du pH a son minimum toujours dans le domaine correspondant au rapport équimolaire. Pour ce rapport, il existe dans la solution un précipité qui ne disparaît que pour le rapport de 8 : 2. La diminution du pH est assez importante, approximativement 0,8 unités de pH et est causée non seulement par la dissociation des hydrogènes des groupes hydroxyliques, mais aussi par la formation d'un sel basique lors de l'addition d'un excès de saccharate.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1759–1768 (1971)

ÜBER ZIRKONIUM-KOBALT-DOPPELOXIDE

CONST. GH. MACAROVICI und G. SCHMIDT

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Babeş-Bolyai-Universität,
Cluj, str. Arany János, 11

Eingegangen am 24. Mai 1971

Es wird die Bildung von Zirkonium-Kobalt-Doppeloxiden durch thermische Zersetzung von vier neuen Komplexverbindungen (I–IV) untersucht. Es wurden Derivatogramme (TG, DTG und DTA) aufgenommen und die Ergebnisse der Thermolyse mit den IR-Absorptionsspektren und Röntgenbeugungsspektren verglichen. Auf Grund der Untersuchungen wurde geschlossen, daß durch Erhitzen bis auf 1150° der erwähnten Komplexverbindungen keine Kobaltzirkonate, sondern nur Doppeloxide oder feste Lösungen von bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung: $4CoO.3ZrO_2.2CoO.ZrO_2$; $4CoO.ZrO_2$; $CoO.ZrO_2$, gebildet werden.

In der Literatur ist über die Bildung und Eigenschaften der Zirkonium-Kobalt-Doppeloxide nur wenig bekannt. Es seien die Arbeiten von Wartenberg und Mitarb. [1,2] erwähnt, in denen die Autoren die Schmelzdiagramme der durch Pyrolyse von verschiedenen Kobalt- und Zirkoniumnitratgemischen, bei 1200°, gebildeten Oxide untersuchen. Später nehmen Dietzel und Tober [3] die Untersuchung verschiedener Zirkonium-Doppeloxidsysteme darunter auch das System $CoO.\ ZrO_2$ – wieder auf. In unseren Arbeiten [4–7] untersuchten wir verschiedene Doppeloxidsysteme, insbesondere die der Form $M^{II}O(M_2^{III}O_3) - TiO_2(ZrO_2)$ wobei M^{II} =Co, Ni.... ; M^{III} = Cr, Bi..., bedeuten.

Von den zahlreichen Verfahren die zur Herstellung der Doppeloxide dienen, bedienten wir uns vor allem der thermischen Zersetzung von Komplexverbindungen mit organischen und anorganischen Liganden, oder der Mitfällungsmethode.

Die Verwendung von Mischkomplexverbindungen führt zu stöchiometrisch gut definierten Doppeloxiden. Die Mischung der Komponenten

---

[1] Wartenberg und W. Gurr, *Z. anorg. Chem.*, **196**, 374 (1931).

[2] H. Wartenberg und H. J. Reusch, *Z. anorg. Chem.*, **208**, 380 (1932).

[3] A. Dietzel und H. Tober, *Ber. dtsch. Keram. Ges.*, **30**, 47, 71 (1953).

[4] Const. Gh. Macarovici und M. Străjescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 1477, 1601 (1968).

[5] Const. Gh. Macarovici und M. Zaharescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 577 (1971).

[6] Const. Gh. Macarovici und M. Benea, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem*, **1970**, 83.

[7] Const. Gh. Macarovici und Gh. Moraru, *Procedings* of the XIIIth International Conference on Coordination Chemistry-Cracow-Zakopane-Poland 14–22 Sept. 1970, I.372.

ist molekulardispers und die Zersetzung der Komplexverbindungen erfolgt bei relativ niedrigen Temperaturen (300—500°).

Zur Herstellung der Zirkonium-Kobalt-Doppeloxide, die den Gegenstand vorliegender Arbeit bilden, gingen wir von folgenden Mischkomplexverbindungen aus:

I.	$[Co(NH_3)_6]_4[Zr(C_2O_4)_4]_3 \cdot 5H_2O$	orange
II.	$[CoNO_3(NH_3)_5]_2[Zr(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O$	ziegelrot
III.	$[CoCO_3(NH_3)_4]_4[Zr(C_2O_4)_4] . 5H_2O$	rosa
IV.	$[Co\ py_x]\ [ZrO(Mandelat)_2]$	rosa ($x = 1-4$)

Diese Komplexverbindungen die zum ersten mal von uns hergestellt wurden, können durch Austauschreaktionen der einfachen Komplexe in wässeriger Lösung erhalten werden.

Um Doppeloxide mit verschiedenen $CoO-ZrO_2$ Verhältnissen zu erhalten, wurden zur Synthese der Komplexverbindungen das Komplexanion: $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$ und folgende Komplexkationen: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[CoNO_3(NH_3)_5]^{2+}$, $[CoCO_3(NH_3)_4]^+$ und $[Co\ py_x]^{2+}$, verwendet.

Die Ergebnisse der Thermolyse der Komplexverbindungen (TG und DTA) wurden mit den IR-Absorptionsspektren und Röntgenbeugungspektren verglichen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Herstellung der Verbindungen I, II und III versetzt man wässerige Ammoniumtetraoxalatozirkonat(IV)-Lösungen [8] mit den entsprechenden Co(III)-Amminen in stöchiometrischen Verhältnissen

Verbindung IV wird durch Umsetzen einer pyridin-wässerigen Tetramandelatozirkon (IV)säure-Lösung mit einer wässerigen $CoCl_2$-Lösung, erhalten.

Es entstehen in allen Fällen Niederschläge, die von der Lösung getrennt, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und an der Luft oder im Vakuum getrocknet werden. Wenn mit Alkohol un Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird, entstehen wasserfreie Verbindungen, andernfalls werden die erwähnten Kristallohydrate erhalten.

Tabelle 1 enthält die Analysendaten der Mischkomplexe. Da das Pyridin in Verbindung IV schwach gebunden ist und aus diesem Grunde leicht abgespalten werden kann, ändert sich die chemische Zusammensetzung dieser Substanz leicht. Unter Umständen kann sie aber auch größere Mengen Pyridin binden. Da die Verbindung IV gestattet ein Doppeloxid vom Verhältnis 1Co : 1Zr zu erhalten, haben wir diese Substanz, trotz der oben erwähnten Eigenschaften, für unsere Zwecke verwendet.

Die Thermolyse der synthetisierten Verbindungen wurde mit einem Derivatographen Typ E. Paulik, J. Paulik. L. Erdey (MOM-Budapest) im Temperaturbereich 30—1040°, untersucht. Es wurde bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 grd. min^{-1} registriert. Es wurden Proben von je 100 mg untersucht. Abb. 1 und 2 stellen den Verlauf der TG und DTA Kurven dar.

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit Hilfe eines Spektralphotometers Typ UR-10 VEB Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. Die Proben wurden nach der KBr-Preßtechnik präpariert.

---

[8] A. Mandel, *Z. anorg. Chem.*, **37**, 252 (1903).

Tabelle 1

Analysendaten der Komplexverbindungen I – V

Nr.	Verbindung	Summe der Oxide %	ZrO_2 %	Co %	N %	H_2O TG %	
I	$[Co(NH_3)_6]_4[Zr(C_2O_4)_4]_3.5H_2O$	32,43	17,50	11,42	16,28	4,5	*ber.*
	M. 2064,44	32,13	18,37	11,33	16,57	4,0	*gef.*
II	$[Co(NH_3)_6]_4[Zr(C_2O_4)_4]_3$	33,90	18,72	11,94	17,03	—	*ber.*
	M. 1974,44	32,02	18,50	11,88	17,25	—	*gef.*
III	$[CoNO_3(NH_3)_5]_2[Zr(C_2O_4)_4]$	31,92	14,40	13,77	19,64	9,51*	*ber.*
	M. 855,52	30,22	14,27	14,04	19,48	9,0*	*gef.*
III	$[CoCO_3(NH_3)_4]_4[Zr(C_2O_4)_4]$	35,34	10,34	19,70	18,73	7,02*	*ber.*
	M. 1191,62	35,29	11,12	—	18,92	6,5*	*gef.*
IV	[Co py_4] [ZrO(Mandelat)$_2$]	25,25	15,70	7,51	7,14	—	*ber.*
	M. 784,62	23,18	14,60	8,36	—	—	*gef.*
V	$(NH_4)_4[Zr(C_2O_4)_4].2H_2O$	—	22,33	—	—	6,53	*ber.*
	M. 551,46	—	22,00	—	—	6,0	*gef.*

* Die Werte beziehen sich auf die entsprechenden Verbindungen mit 5 Molekülen Kristallwasser.

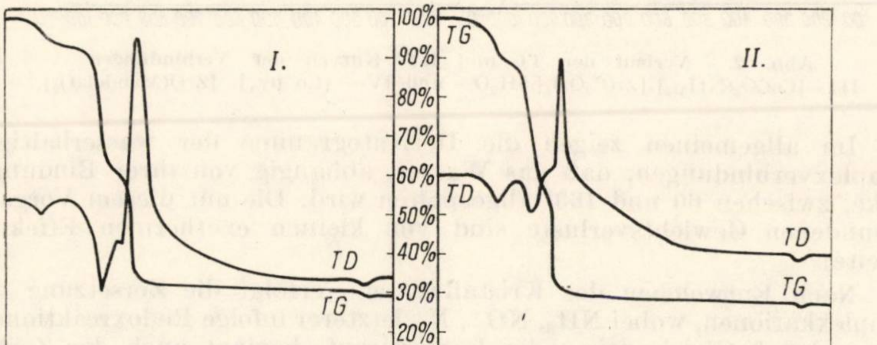


Abb. 1. — Verlauf der TG-und DTA-Kurven der Verbindungen I — $[Co(NH_3)_6]_4.[Zr(C_2O_4)_4]_3.5H_2O$ — und II — $[CoNO_3(NH_3)_5]_2[Zr(C_2O_4)_4].5H_2O$.

Die Röntgenbeugungsspektren wurden mit einem Gerät TUR-60 Dresden, nach dem Debye-Scherrer-Verfahren aufgenommen.

AUSWERTUNG DER EXPERIMENTELLEN DATEN

Da die untersuchten Komplexverbindungen aus Komplexkationen vom Hexammintyp und Anionen vom Oxalatotyp bestehen, geschieht die thermische Zersetzung beider Teile beinahe gleichzeitig, was zur allgemeinen Überlagerung der Zersetzungsvorgänge führt. Dadurch wird die Deutung des zeitlichen Ablaufs der Reaktionen erschwert, was uns veranlaßte nur Globalreaktionsgleichungen aufzustellen.

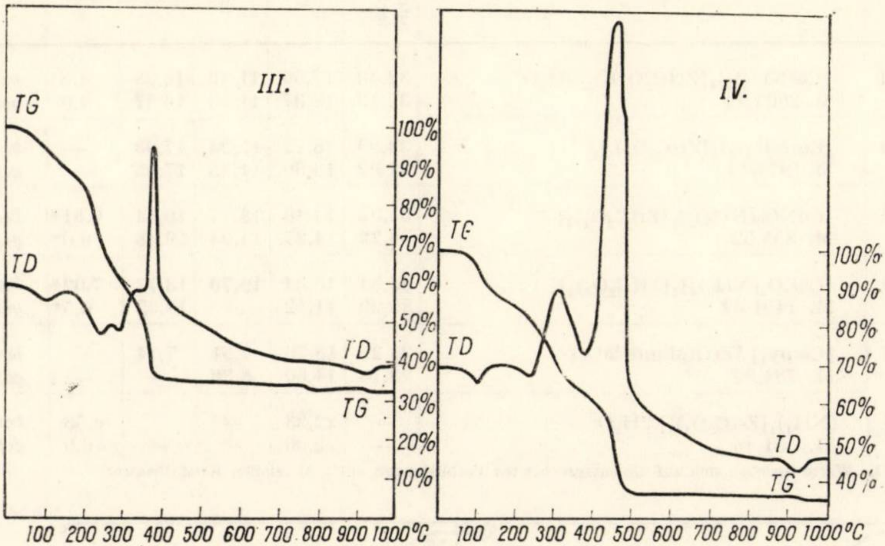


Abb. 2. — Verlauf der TG- und DTA-Kurven der Verbindungen III—$[CoCO_3(NH_3)_4]\cdot[Zr(C_2O_4)_4].5H_2O$— und IV— $[Co\ py_x]$ $[ZrO(Mandelat)_2]$.

Im allgemeinen zeigen die Derivatogramme der wasserhaltigen Komplexverbindungen, daß das Wasser, abhängig von ihrer Bindungsstärke, zwischen 60 und 160° abgespalten wird. Die mit diesem Vorgang verbundenen Gewichtsverluste sind von kleinen exothermen Effekten begleitet.

Nach Entweichen des Kristallwassers, erfolgt die Zersetzung der Komplexkationen, wobei NH_3, NO_3^-, N_2, letzterer infolge Redoxreaktionen, frei werden.[9] Gleichzeitig, oder kurz darauf, beginnt auch der Zerfall der Oxalationen, wobei CO, CO_2 und Wasserdampf entweichen. Man kann auch die Bildung von Kobalt- und Zirkoniumkarbonat als Zwischenprodukte, die bei höheren Temperaturen in CO_2 und den entsprechenden Metalloxiden zerfallen, annehmen.

In einer Arbeit von Simons und Wandlandt[10] über magnetische Suszeptibilitätsmessungen während der Thermolyse des Komplexes $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, wird gezeigt, daß diese Verbindung bis 200° stabil und diamagnetisch ist, während zwischen 200° und 300° die Reduktion des Co (III) zu paramagnetischem Co(II), unter gleichzeitiger rascher Zersetzung des Amminkomplexes, erfolgt.

---

[9] N. Tanaka und M. Naujo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1330 (1964).

[10] E. L. Simmons und W. W. Wendlandt, *Analyt. Chim. Acta*, **35**, 461 (1966); *Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2187 (1966).

Die von uns synthetisierte Verbindung I, zersetzt sich thermisch wahrscheinlich nach folgender globaler Reaktionsgleichung:

$$3[Co(NH_3)_6]_4[Zr(C_2O_4)_4]_3.5H_2O \xrightarrow{60-300^\circ} 12\,CoCO_3+9\,Zr(CO_3)_2+36\,CO+$$

$$+\,6\,CO_2+68\,NH_3+2N_2+21\,H_2O$$

Möglicherweise bildet sich als Zwischenprodukt das flüchtige HCN. [11] Auf dem Derivatogramm ist eine Gewichtsabnahme von 46% zu verzeichnen. Der berechnete Gewichtsverlust beträgt 46,26%, wobei vorausgesetzt wird, daß die Zersetzungsprodukte: NH_3, N_2, CO_2 CO und H_2O, bei ungefähr 300° als Gase vorliegen.

Diese Zersetzungsstufe überlagert sich teilweise mit dem Zersetzungsvorgang der Karbonate der eine Höchstgeschwindigkeit bei ungefähr 330° erreicht (Fig. 1 a). Es findet wahrscheinlich folgende Reaktion statt:

$$12\,CoCO_3+9\,Zr(CO_3)_2+O_2 \xrightarrow{300-360^\circ} 4\,Co_3O_4+9\,ZrO_2+30\,CO_2$$

Bis 360° ist noch eine Gewichtsabnahme von 21,0% bemerkbar. Die berechnete Gesamtgewichtsabnahme ist 67,58%, was mit dem auf dem Derivatogramm festgestellten experimentellen Wert übereinstimmt. Zwischen 290° und 320° zeigt die DTA-Kurve einen Endothermeffekt, der sich mit einem starken Exothermeffekt (Maxima bei 330°), der der völligen Zersetzung der Karbonate entspricht, überlagert. Dieser Exothermeffekt entspricht also der Bildung und Strukturierung der Oxide Co_3O_4 und ZrO_2.

Ähnliche Zersetzungsvorgänge finden auch bei den übrigen Mischgomplexverbindungen statt. So nehmen wir für die Verbindung II folkende Gesamtreaktion an:

$$3\,[CoNO_3\,(NH_3)_5]_2\,[Zr\,(C_2O_4)_4].5H_2O \xrightarrow{60-300^\circ} 6\,CoCO_3+3Zr\,(CO_3)_2+$$

$$+\,22\,NH_3+2\,N_2+6\,N_2O+12\,CO+17\,H_2O$$

wobei das N_2O aus dem als Zwischenprodukt gebildeten NH_4NO_3 entsteht.

Die dieser Reaktion entsprechende berechnete Gewichtsabnahme beträgt 47,13%, was mit dem experimentellen Wert: 46,5–47% recht gut übereinstimmt. Darauf zersetzen sich die Karbonate laut Gleichung:

$$6\,CoCO_3+3\,Zr\,(CO_3)_2+O_2 \xrightarrow{300-360^\circ} 2\,Co_3O_4+3\,ZrO_2+12\,CO_2$$

Bis 320°, wo ein exothermer Effekt seine maximale Höhe erreicht, verliert die Probe noch weitere 18,6%. Somit beträgt die Gesamtgewichtsabnahme 67,0%, gegenüber 65, 74, der den berechneten Wert darstellt.

---

[11] K. Sasaki, Jap. Pat. 4770, 1953; *Chem. Abstr.*, **48**, 11739 g (1954).

Die Thermolyse der Komplexverbindung III verläuft auch stufenweise, wobei zuerst Wasser bei 60–130°, dann NH_3, N_2, CO, CO_2 und zwischen 130 und 275° (340°) von neuem Wasser entweichen. Die Gesamtreaktion gleicht denen der Verbindungen I und II :

$$3\,[CoCO_3\,(NH_3)_4]_4[Zr(C_2O_4)_4].5H_2O \xrightarrow{60-275^\circ(340^\circ)} 12\,CoCO_3 + 3\,Zr\,(CO_3)_2 + $$

$$+ 44\,NH_3 + 12\,CO + 6\,CO_2 + N_2 + 21\,H_2O$$

und die Zersetzung der Karbonate :

$$12\,CoCO_3 + 3\,Zr\,(CO_3)_2 + O_2 \xrightarrow{275-380^\circ(340-820^\circ)} 4Co_3O_4 + 3Zr\,O_2 + 18\,CO_2$$

Der exotherme Effekt erreicht seinen Höchstwert bei 380°, Temperatur der eine Gewichtsabnahme von 64% entspricht. Für beide Reaktionen beträgt der gesamte Gewichtsverlust 67,0%. Dieser Wert ist auf der TG-Kurve bei 800° erreicht.

Bei Verbindung IV entweicht zwischen 60 und 210° zuerst das Pyridin. Dieser Vorgang ist von einem endothermen Effekt mit einem Maximum bei 100° begleitet. Ab 180° beginnt die Zersetzung des Zirkonylmandelates, begleitet von einem Exothermeffekt mit einem Höchstwert bei 300°. Zwischen 210 und 360° bilden sich wahrscheinlich Kobalt- und Zirkoniumkarbonat. Gleichzeitig findet eine teilweise Verbrennung des Mandelsäurerestes statt, wobei viel Kohlenstoff neben CO und CO_2, entsteht. Der Verbrennungsvorgang des Kohlenstoffes äußert sich in einem starken exothermen Effekt bei 460°, der sich mit einem zweiten, mit einem Maximum bei 470°, überlagert. Die erwähnten Reaktionen sind von der thermischen Zersetzung der Karbonate begleitet, wobei sich Co_3O_4 und ZrO_2 bilden und strukturieren.

Über 480° zeigt die TG- und DTA-Kurve den gleichen Verlauf wie bei den Komplexverbindungen I–III. Der gesamte Gewichtsverlust beträgt bei 470° 63,0%, bei 950° 65%. Der berechnete Wert ist 63,7%. Oberhalb 380° für die Komplexverbindungen I, II, und III, bzw. 480° für die Verbindung IV, wird bis 910–920° nur noch ein kleiner Gewichtsverlust beobachtet. Bei dieser Temperatur ist nun eine erneute, wenn auch nicht all zu große, aber doch merkliche Gewichtsabnahme zu verzeichnen ; sie ist von einem endothermen Effekt zwischen 910 und 950°, begleitet. Es wurde berechnet, daß dieser kleine Gewichtsverlust einer teilweisen Sauerstoffabspaltung aus dem Co_3O_4, entspricht. Hierbei geht das bis 800–900° stabile Co_3O_4, in das oberhalb 900° stabile CoO [12,13] nach folgender Gleichung ;

$$Co_3O_4 \rightarrow 3\,CoO + 1/2\;O_2$$

über.

---

[12] J. A. Hedvall, *Z. anorg. Chem.*, **96**, 69 (1916).

[13] M. Le Blanc und E. Möbius, *Z. phys. Ch. A*, **142**, 169 (1929).

Der berechnete Gewichtsverlust beträgt etwa 3–5 %, was mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

In allen untersuchten Fällen bildet sich als Endprodukt ein Doppeloxid, daß die zwei Oxide, CoO und ZrO_2 in verschiedenen Verhältnissen enthält. Selbstverständlich entsprechen diese Verhältnisse denjenigen die in den Ausgangssubstanzen vorliegen.

Die thermische Zersetzung des $(NH_4)_4[Zr(C_2O_4)_4].2H_2O$, ist etwas einfacher (Abb. 3). Bis 120° entweicht das Kristallwasser. Die wasserfreie Verbindung ist zwischen 120 und 220° stabil, wann die eigentliche thermische Zersetzung beginnt. Dabei überlagern sich zwischen 260–340° mehrere schnelle Reaktionen. Für diese rasche Zersetzung können folgende Reaktionen angenommen werden :

$$\begin{array}{l}
2\,(NH_4)_2C_2O_4 = 4\,NH_3 + 2\,CO + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \\
Zr\,(C_2O_4)_2 = Zr\,(CO_3)_2 + 2\,CO \\
Zr\,(CO_3)_2 = ZrO_2 + 2\,CO_2 \\
\hline
(NH_4)_4\,[Zr\,(C_2O_4)_4]\cdot 2H_2O = ZrO_2 + 4\,NH_3 + 4\,CO + 4\,CO_2 + 2H_2O
\end{array}$$

Die nach dieser Globalreaktion berechnete Gewichtsabnahme beträgt 77,66 %. Auf der TG-Kurve ist bei 380° eine Gewichtsabnahme von 75 %, bei 950° eine solche von 78 % zu verzeichnen. In Übereinstimmung mit diesen Werten ist auch der berechnete Rückstand der aus ZrO_2 besteht und 22,34 %, darstellt.

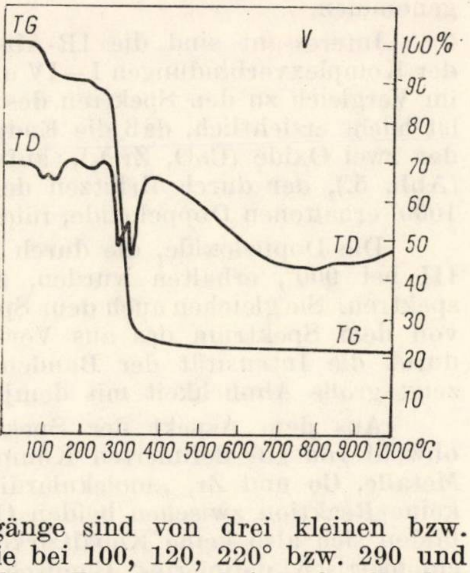


Abb. 3. – Verlauf der TG- und DTA-Kurven der Verbindung V–$(NH_3)_4[Zr(C_2O_4)_4].2H_2O$.

Die erwähnten Zersetzungsvorgänge sind von drei kleinen bzw. zwei größeren Endothermeffekten, die bei 100, 120, 220° bzw. 290 und 320° liegen, begleitet. Praktisch ist diese Zersetzung bei 380° vollendet.

Bei der Thermolyse von $(NH_4)_4Zr(C_2O_4)_4].2H_2O$ tritt der Endothermeffekt bei 900—950° nicht mehr auf (Abb. 3), was ein Besweis dafür ist, daß dieser Effekt bei den Verbindungen I—IV dem Übergang des sauerstoffreicheren Co_3O_4 in das sauerstoffärmere CoO, laut Gleichung:

$$Co_3O_4 \rightarrow 3CoO + 1/2O_2,$$

zuzuschreiben ist.

Die thermische Zersetzung wurde auch an Hand der IR-Absorptionsspektren der Ausgangsverbindungen und der bei 280, 320, 340, 380, 480, 900 und 1050° entstandenen Zersetzungsprodukte untersucht. Diese Temperaturen entsprechen denjenigen auf der TG- und DTA-Kurven bei denen entweder eine Gewichtsabnahme oder ein thermischer Effekt feststellbar ist.

Tabelle 2 enthält die IR-Absorptionsbanden der Verbindungen I—V die bei Zimmertemperatur im Bereich von 3600—400 cm^{-1} aufgenommen wurden.

Die breite Bande zwischen 3600—3100 cm^{-1}, die den OH- und NH-Valenzschwingungen entspricht, verschwindet allmählich mit Zunahme der Temperatur. Bei ungefähr 300—400° verschwindet auch die bei 1600, 1400, 1100, 800 cm^{-1} auftretenden, für die $\nu_{\bar{C}-O}$, $\nu_{\bar{C}OO}$, $\nu_{\bar{N}H}$, $\nu_{\bar{C}N}$ Schwingungen charakteristischen Banden. Gleichzeitig steigt die Intensität der M—O Schwingungen des gebildeten Kobaltoxids (bei 670, 565, 470, 430 cm^{-1}); bei 900—1000° auch die des Zirkoniumoxids (bei 750, 575, 505, 455, 425 cm^{-1}).

Um die Absorptionsspektren der Doppeloxide mit denjenigen des CoO und ZrO_2 vergleichen zu können, wurden letztere separat aufgenommen.

Interessant sind die IR-Absorptionsspektren der durch Erhitzen der Komplexverbindungen I—IV auf 900—1050° erhaltenen Endprodukte, im Vergleich zu den Spektren des CoO und ZrO_2 (Abb. 4). Aus. Abb. 4. ist leicht ersichtlich, daß die Endprodukte sämtliche Absorptionsbanden der zwei Oxide (CoO, ZrO_2), aufweisen. Die Röntgenbeugungsspektren (Abb. 5.), der durch Erhitzen der Komplexverbindungen bei ungefähr 1000° erhaltenen Doppeloxide, führen zum selben Schluß.

Die Doppeloxide, die durch Erhitzen der Verbindungen I, II und III bei 900°, erhalten wurden, zeigen sehr ähnliche IR-Absorptionsspektren. Sie gleichen auch dem Spektrum des CoO. Sie unterscheiden sich von dem Spektrum des aus Verbindung IV erhaltenen Doppeloxides, durch die Intensität der Banden. Das Spektrum dieses Doppeloxides zeigt große Ähnlichkeit mit demjenigen des ZrO_2.

Aus dem Aspekt der Spektren kann geschlossen werden, daß obwohl von gut definierten Komplexverbindungen — in denen die zwei Metalle, Co und Zr, ,,molekulardispers'' vorliegen — ausgegangen wird, keine Reaktion zwischen beiden Oxiden, CoO und ZrO_2, stattfindet; es bilden sich also keine Kobaltzirkonate. Bis 1050° entsteht nur ein stöchiometrisch definiertes Gemisch, ein Doppeloxid, wahrscheinlich in Form einer festen Lösung. Für diese Annahme zeugt auch die grauschwarze Farbe der Doppeloxide, die sicher vom CoO herrührt. Dadurch

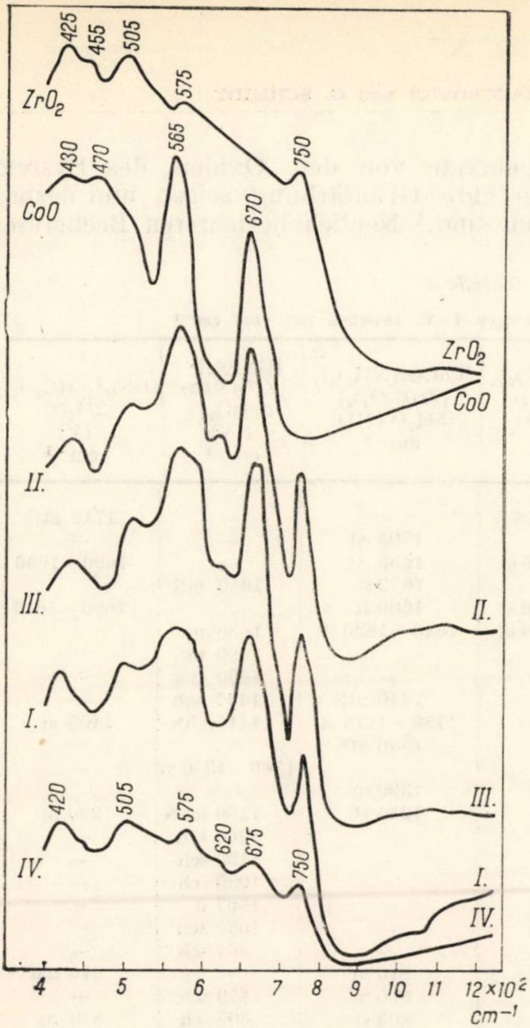
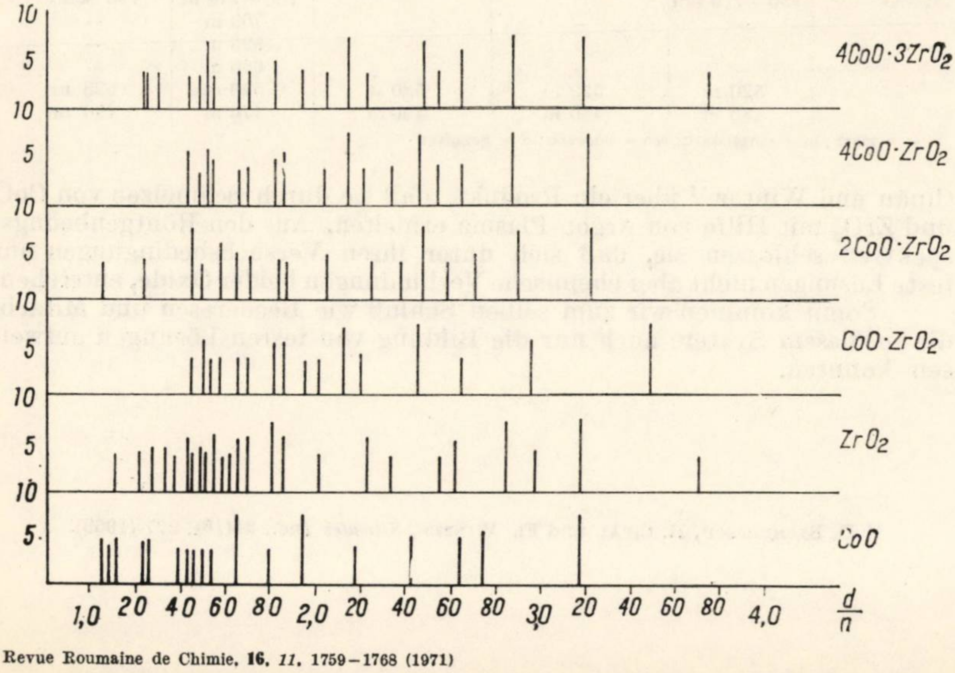


Abb. 4. — IR-Spektren der Oxide: CoO und ZrO_2, sowie der Doppeloxide, die durch Erhitzen auf 1050° der Verbindungen I—IV, entstehen.

Abb. 5. — Röntgenbeugungsspektren der in Abb. 4 erwähnten Oxide.



unterscheiden sich diese Doppeloxide von den Oxiden des Systems $CoO-TiO_2$, die verschieden getönte Grünfärbung zeigen und deshalb als Kobalttitanate anzusprechen sind.[4] Neulich berichteten Becherescu, Cipău und Winter [14] über ein Produkt, daß sie durch Schmelzen von CoO und ZrO_2 mit Hilfe von Argon-Plasma erhielten. Aus den Röntgenbeugungsspektren schlossen sie, daß sich unter ihren Versuchsbedingungen nur feste Lösungen nicht aber chemische Verbindungen beider Oxide, entstehen.

Tabelle 2

IR-Spektren der Verbindungen I–V, zwischen 1800–400 cm^{-1}

Schwingungen	$[Co(NH_3)_6]_4 \cdot [Zr(C_2O_4)_4]_3 \cdot 5\,H_2O$ (I) cm^{-1}	$[CoNO_3(NH_3)_5]_2 [Zr(C_2O_4)_4] \cdot 5\,H_2O$ (II) cm^{-1}	$[CoCO_3(NH_3)_4]_4 [Zr(C_2O_4)_4]\ 5H_2O$ (III) cm^{-1}	$[Co\,py_x] \cdot [ZrO(Mandelat)_2]$ (IV) cm^{-1}	$(HN)_4]_4Zr(C_2O_4)_4] \cdot 2H_2O$ (V) cm^{-1}
	—	1710 stS	—	—	1710 stS
νC-O	1705 st	—	1705 st	—	—
νCOO^-	1685 st	1690–1650 st	1685 st	—	1690–1650 st
νNH	1670–1650 st		1672 st	1650 mS	
		1650–1640 st	1660 st		1650–1640 m
	1640–1620 st	1630–1625 st	1640–1620 st	1630 m	
	1610 stS			1600 mS	
νOH	—	1480 m	—	1490 sch	—
		— —	1440 stS	1447 sch	—
	1420 stS	1410 st	1430–1415 st	1410schS	1405 st
νC–O, NO_3	1390 st	1385 st	1380 stS		—
	1355 stS	—	—	1360–1340 m	—
		1315 st	1320 m		
νCOO^-	1280 st	1290 st	1285 st	1290 schS	1290 m
	—	1270 st	—	1260 sch	—
	—	—	—	1190 sch	—
νCN	—	—	—	1090 sch	—
	—	—	—	1067 m	—
	—	1020 m	—	1030 sch	—
	—	—	—	967 sch	—
νCOO^-	910 m	910 m	910 m	—	910 sch
	860 m	850 m	850 m	870 sch	—
	805 st	810 st	805 st	803 sch	810 m
νM–O	730–710 sch	—	—	760–740 m	790 schS
	—	—	—	703 m	—
	—	—	—	695 m	—
	—	—	—	660 m	—
	520 m	523 m	520 st	520 m	523 m
	485 m	490 m	490 m	470 m	490 m

st = stark; m = mittelstark; sch = schwach; S = Schulter

Somit kommen wir zum selben Schluß wie Becherescu und Mitarb. die in diesem System auch nur die Bildung von festen Lösungen aufweisen konnten.

---

[14] D. Becherescu, R. Cipău und Fr. Winter, *Silicates Ind.*, **34(10)**, 277 (1969).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1769–1773 (1971)

CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOUR OF METAL IONS ON PAPER TREATED WITH PHOSPHORIC ESTERS. II

THE REVERSED-PHASE CHROMATOGRAPHY OF THE IONS $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_6]^{2-}$ and $[PdCl_4]^{2-}$ ON PAPER TREATED WITH TRIALLYLPHOSPHATE.

CANDIN LITEANU* and ANA UNGUREANU**

*** Department of Chemistry, Babeş-Bolyai University, Cluj, Romania **Institute of Chemistry, Cluj, Romania**

Received May 27, 1971

The chromatographic behaviour of the ions $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_6]^{2-}$ and $[PdCl_4]^{2-}$ on paper treated with triallylphosphate, was investigated. Hydrochloric, nitric and perchloric acid in different concentrations were used as eluting agents. The R_f values, which show the separation possibilities of the investigated ions, are given as functions of the acid concentration.

The phosphoric esters, successfully used in extraction processes, seem to be efficient in chromatography as well, where they serve as eluents[1–3] or as impregnating agents for paper,[4–6] cellulose powder [7–12] or silicagel. [11]

The high capacity of phosphoric esters to solvate the inorganic ions (and consequently to extract them) is due to the strong basicity and steric accessibility of the oxygen atom of the phosphoryl group. [12–15] Even the oxygen atom of the P—O—C bridge is able to get involved in

---

[1] G. Weidmann, *Canad. J. Chem.*, **3**, 459 (1960).

[2] G. R. Weidmann, *Canad. J. Chem.*, **37**, 830 (1959).

[3] A. S. Kertes and A. Beck, *J. Chromatog.*, **3**, 195 (1960).

[4] Chih-Te Hu and Hsiu-Chun Hsieh, *K'o Hsueh T'ung Pao*, **8**, 54 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 7432$_c$ (1964).

[5] Chih-Te Hu and Hsiu-Chun Shi, *Hua Hsueh Hsueh Pao*, **30**, 352 (1964); *Chem. Abstr.*, **62**, 3382$_d$ (1965).

[6] J. W. O'Laughling and C. V. Banks, *Analyt. Chem.*, **36**, 1222 (1964).

[7] L. S. Bark, G. Duncan and R. J. T. Grahm, *Analyst*, **92**, 347 (1967).

[8] A. G. Hamlin, B. J. Roberts, W. Loughlin and S. G. Walker, *Analyt. Chem.*, **33**, 1547 (1961).

[9] T. J. Hayes and A. G. Hamlin, *Analyst*, **87**, 770 (1962).

[10] L. S. Bark and G. Duncan, *J. Chromatog.*, **49**, 278 (1970).

[11] L. S. Bark, G. Duncan and R. J. T. Grahm, *Analyst*, **92, 31 (1967).**

[12] L. L. Burger, *J. Phys. Chem.*, **62**, 590 (1958).

[13] A. L. Mills and W. R. Logan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2191 (1964).

[14] Keiji Naito and Toshio Suzuki, *J. Phys. Chem.*, **66**, 983 (1962).

[15] Kenkicki Nucada, Keiji Naito and Utako Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 894 (1960).

the separation processes, but to a lesser degree owing to its weaker basicity as compared to the oxygen atom of the P = O group. [13,16]

The purpose of this work is to study the behaviour of the ions $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_6]^{2-}$ and $[PdCl_4]^{2-}$ on paper treated with triallylphosphate.

EXPERIMENTAL

The investigations were carried out on Whatman 4 paper, treated with triallylphosphate (TAP), synthesized from phosphorus oxychloride and allyl alcohol. [17] The paper bands (2/20 cm) were impregnated by dipping them into 0.6 m TAP in CCl_4 solutions for 30 seconds, then dried for 24 hours in air to eliminate CCl_4. Solutions of metal ions (chlorides) in amounts of 0.005—0.020 ml (5—50 μg) of each ion were put on the paper thus treated. The chromatographies were performed by the ascending method in a closed atmosphere, at 20—23°. Hydrochloric (0.5—10 n), nitric (0.5—10 n) and perchloric acid (0.1—2 n) were used for elution. The elution times for 16 cm were between 6 and 14 hours, depending on the nature and the concentration of the acid. After eluting and drying of the paper, the ions were identified with a 0.5 % alcoholic solution of rubeanic acid. For comparison, the chromatography was also carried out on unimpregnated paper, under the same conditions.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The R_f values obtained in all cases are given as functions of the acid concentration used as eluting agent.

Figures 1, 2 and 3, present the results obtained on unimpregnated paper. They show that even cellulose itself is able to retain the metal ions, as it has been previously reported by other investigators.[18,19]

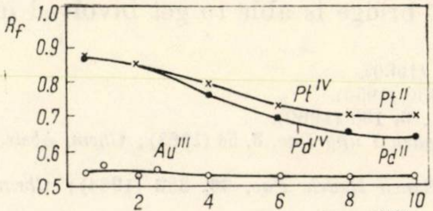


Fig. 1. — Dependence of the R_f values on the hydrochloric acid concentration, on untreated paper.

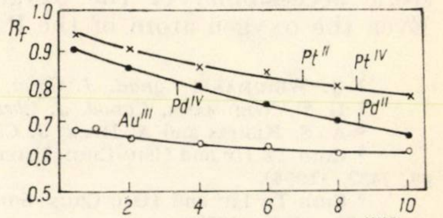


Fig. 2. — Dependence of the R_f values on the nitric acid concentration, on untreated paper.

---

[16] D. G. Tuck, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2783.

[17] A. D. F. Toy, and J. R. Costello (to Victor Chemical Works), U.S.A. Pat. 2, 754, 315, July 10, 1956; *Chem. Abstr.*, **51**, 1244 (1957).

[18] T. J. Beckmann and M. Lederer, *J. Chromatog.*, **3**, 498 (1960).

[19] J. Fouarge and G. Duyckaerts, *J. Chromatog.*, **3**, 48 (1960).

The slight decrease of the R_f values with increased acid concentration, may be due to "salting" effect of the hydrogen ions which have a greater hydrating capacity than the complex ions. Thus, the protons cause a slight dehydration of the complex ions and facilitate in this way the fixation of the latter on the cellulose.

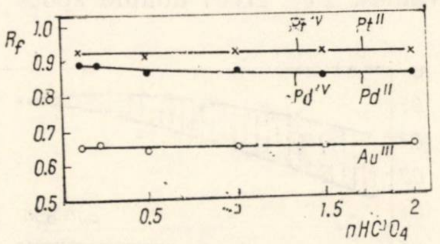


Fig. 3. – Dependence of the R_f values on the parchloric acid concentration, on untreated paper.

Only Au^{III} can be separated on untreated paper, whereas the other ions from the mixture move together.

The results obtained on impregnated paper are presented in figures 4, 5 and 6.

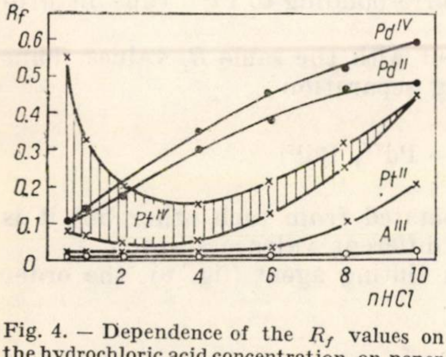


Fig. 4. – Dependence of the R_f values on the hydrochloric acid concentration, on paper treated with TAP.

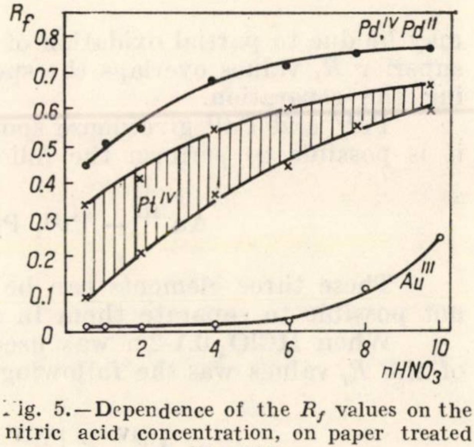


Fig. 5. – Dependence of the R_f values on the nitric acid concentration, on paper treated with TAP.

The spots corresponding to platinum are very long and diffuse. In their cases there were considered the R_f values of both extremities (the hatched part). For the other elements the centre of the spot was considered.

When HCl was used as eluting agent (Fig. 4), all R_f values were smaller than those obtained on untreated paper. Except for Au^{III} which remains at the start, the R_f values increase with increasing acid concentration. As shown in figure 4, there are the following separation possibilities :

Pd^{II} —, Pd^{II} — Pt^{IV}, Pt^{II}, Au^{III} using as eluent HCl 4 — 9 n, and PD^{IV} — PD^{II}, PT^{IV} — Pt^{II} — Au^{III}, using as eluent HCl 9—10 n.

The results obtained by using HNO_3 0.5—10 n as eluent, are presented in figure 5. Like in the previous case, Au^{III} has the smallest R_f values. Pt^{II} gives double spots with clearly distinct R_f values. This may be due to partial oxidation of Pt^{II} to Pt^{IV} by HNO_3. The spot with superior R_f values overlaps the spot corresponding to Pt^{IV}, thus disturbing the separation.

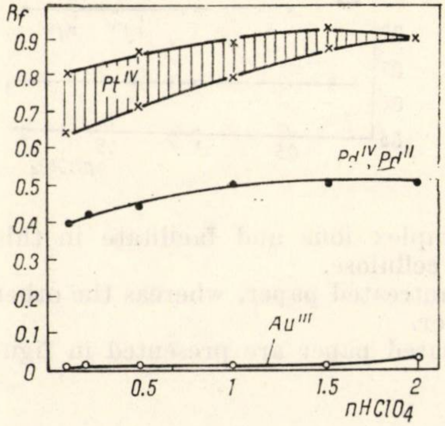


Fig. 6. — Dependence of the R_f values on the perchloric acid concentration, on paper treated with TAP.

Pd^{IV} and Pd^{II} give dense spots but with the same R_f values. Thus it is possible to perform the following separation :

$$Au^{III} - Pt^{II}, Pt^{IV} - Pd^{IV}, Pd^{II}.$$

These three elements can be separated from each other but it is not possible to separate them in the different valence steps.

When $HClO_4$ 0.1-2 n was used as eluting agent (fig. 6), the order of the R_f values was the following :

$$Pt^{IV} > Pd^{IV} = Pd^{II} > Au^{III}.$$

The spot corresponding to Pt^{II}, expands from the start point to the eluent front. If Pt^{II} is not present in the mixture, the following separation is possible :

$$Au^{III} - Pd^{IV}\ Pd^{II} - Pt^{IV}.$$

When impregnated paper was used, the R_f values increased with increasing acid concentration (fig. 4, 5 and 6). This may be due to the fact that anions Cl^-, NO_3^- and ClO_4^- compete with the metallic complex anions in the extraction process.

The IR spectra of some saturated solutions of salts of gold, platinum and paladium in TAP, indicate a decrease of the absorption frequency corresponding to the P = O group, as compared to the free ester (1270—1258 cm^{-1}). Thus, in the case of TAP, as expected, the active group of the ester molecule is P = O. Modification of the absorption frequency corresponding to P—O—C and C = C group were not observed.

CONCLUSIONS

The results indicate some separation possibilities of the investigated mixture, using TAP as impregnating agent. The behaviour of ions on impregnated paper, permits to conclude about their behaviour in extraction. As it has been previously reported, TAP can be used also as extracting agent. [20]

[20] C. LITEANU and A. UNGUREANU, *Revue Roumaine de Chimie*, **13**, 899 (1968), Part **1.**

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1775–1782 (1971)

SELS ACIDES DU Zn(II) ET DU Cd(II) AVEC DES ACIDES GRAS SUPÉRIEURS

ANIŞOARA BOLD et SIMON FIŞEL

Université « Al. I. Cuza », Laboratoire de Chimie analytique, Jassy, 11, str. 23 August

Reçu le 1er mars 1971

On a étudié les espèces qui se forment dans les deux phases à l'extraction du zinc et du cadmium à l'aide des acides : stéarique, oléique et élaïdique et le mécanisme de ces processus. Dans la phase organique on a mis en évidence les espèces suivantes: ZnR_2 pour les acides stéarique et élaïdique; $ZnR \cdot HR$ pour l'acide oléique; $CdR_2.HR$ pour tous les trois acides utilisés. Dans la phase aqueuse les espèces Zn^{2+} et Cd^{2+} sont possibles. A l'aide des diagrammes de phase, on a mis en évidence dans les mélanges fondus les espèces suivantes : $ZnR_2.2HR$, $ZnR_2.5HR$, $CdR_2 22HR$ $CdR_2.2HR$ et CdR_2 6HR pour l'acide stéarique, $ZnR_2.20HR$, $ZnR_2.HR'$ pour l'acide oléique et $ZnR_2.20HR''$,$ZnR_2.5HR''$, $CdR_2.22HR''$, $CdR_2.6HR''$, $CdR_2.8HR''$ pour l'acide élaïdique.

Dans les travaux précédents [1-3] on a établi les espèces de quelques métaux de transition Cu(II), Ag(I) et Fe(III) avec les acides stéarique, oléique et élaïdique. Les recherches concernant le comportement des métaux de transition du deuxième groupe secondaire, en utilisant comme agents d'extraction des acides carboxyliques purs, leurs solutions dans du kérosène [4,5] et des acides aliphatiques monocarboxyliques α-halogéno-substitués [6] ont poursuivi, en général, l'utilisation des acides respectifs à la séparation des éléments dans des buts techniques. [7]

En utilisant les solutions chloroformiques des acides monocarboxyliques comme agents d'extraction pour le zinc, Schweitzer[8] a conclu que le coefficient de répartition du zinc est très petit dans le cas des acides inférieurs à partir de l'acide formique jusqu'à l'acide pentanoïque, l'extraction du zinc étant faible. A mesure que le poids moléculaire de l'acide croît, on observe une augmentation du coefficient de répartition du métal.

---

[1] S. Fişel et A. Bold, *Anal. Şti. Univ. « Al. I. Cuza » Iaşi, Sect. I*, **15** (2), 137 (1969).

[2] A. Bold et S. Fişel, *Anal. Şti. Univ. « Al. I. Cuza » Iaşi, Sect. I*, **17** (1), 19 (1971).

[3] S. Fişel et A. Bold, *Anal. Şti. Univ. « Al. I. Cuza » Iaşi, Sect. I*, **17** (2), 36(1971),

[4] L. M. Gindin, P. I. Bobicov, E. F. Kouba et A. V. Bugaeva, *Zhur. neorg. Khim.*, **5**. 1868 (1960).

[5] S. E. Kreimer, N. V. Tujilina, L. M. Gaeva et A. S. Lomehov, *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 302 (1961).

[6] D. S. Flett, *Nature*. **200**, 465 (1963).

[7] N. A. Aleinikov, *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.*, **124**, 852 (1959).

[8] G. K. Schweitzer et F. C. Cliford, *Analyt. Chim. Acta*, **45**, 57 (1969).

L'auteur mentionné suppose les espèces $ZnR_2.HR$ en phase organique Zn^{2+} et ZnR^+ en phase aqueuse. Dans le cas de l'acide hexoïque, l'extraction est indépendante de la concentration du zinc.

Nos recherches concernant le comportement du zinc et du cadmium à l'extraction avec des acides gras supérieurs dans des solutions benzéiques nous ont permis d'établir le mécanisme d'extraction et la nature des espèces formées dans ce cas.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour obtenir la phase organique les acides gras supérieurs utilisés (stéarique, oléique et élaïdique) *p.a.* ont été premièrement purifiés et dissous dans du benzène par les méthodes mentionnées dans un travail antérieur. [1]

On a utilisé comme solutions standards pour la phase aqueuse des solutions 1 M de $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ et $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ qui ont été standardisées par la méthode gravimétrique. Pour maintenir la force ionique constante (0,1), on a utilisé une solution de $NaNO_3$ 1 M. La phase aqueuse nécessaire pour l'extraction a été obtenue par dilutions adéquates des solutions standards d'azotate de zinc et d'azotate de cadmium en ajoutant une quantité calculée de la solution d'azotate de sodium.

La correction du pH de la solution aqueuse a été faite à l'aide des solutions de HNO_3 et NaOH.

Pour standardiser les processus d'extraction, on a mélangé dans des cylindres jaugés des volumes égaux de solutions aqueuses qui contiennent l'élément à extraire dans une concentration connue et de solutions benzéniques des acides gras aussi de concentration connue et on a agité à $22{,}5° \pm 0{,}5°$ entre 50—600 rotations. La standardisation du mélange des phases a été faite en utilisant un appareil automatique original.[2]

Pour séparer les phases après l'agitation on a laissé les cylindres dans le thermostat pendant 2—24 heures en fonction du métal étudié de la concentration du métal et de celle de l'acide gras utilisé ; ensuite on a mesuré le pH de la phase aqueuse. Les valeurs des pH d'équilibre ont été utilisées pour les graphiques et les calculs. On a déterminé le zinc et le cadmium de la phase aqueuse par des méthodes variées : celle spectrophotométrique, avec du xylénole orange (Zn et Cd),[9] polarographique[10] (Cd) et par la spectroscopie d'absorption atomique [11] (Zn).

La méthode spectrophotométrique d'absorption atomique n'a pas encore été utilisée pour les déterminations quantitatives des métaux dans les deux phases après l'extraction des acides gras. L'installation utilisée contient comme appareil spectral un monochromateur dont les miroirs appartiennent à un spectrophotomètre universel VSU 1C Zeiss. Les autres pièces nécessaires (source spectrale, système de transformation de la substance analysée à l'état de vapeurs, etc.) ont été construites par Delibaş. [12] On a étudié l'influence de tous les facteurs (eau, acide gras, benzène, $NaNO_3$, etc.) sur les déterminations. Nous mentionnons que la méthode de l'absorption ne peut être appliquée pour déterminer directement le zinc de la phase organique. On ne peut pas l'appliquer même après la désagrégation de la phase organique avec un mélange $H_2SO_4 + HClO_4$, car les substances respectives contiennent des impuretés qui ont une absorption propre. Les essais de détermination du zinc par la neutralisation de la solution après la désagrégation nécessitent une dilution trop grande les déterminations ne pouvant plus être faites dans des conditions normales.

---

[9] K. Studlar et J. Janousek, *Talanta*, **8**, 203 (1961).

[10] J. Heyrovsky et J. Kuta, « Grundlagen der Polarographie », Akademie-Verlag-Berlin, 1965.

[11] M. Delibaş, *Anal. Şti. Univ. « Al. I. Cuza » Iaşi, Sect. I*, **16** (1), 31 (1970).

[12] M. Delibaş, *Anal. Şti. Univ. « Al. I. Cuza » Iaşi, Sect. I*, **51** (2), 189 (1969).

En conséquence pour établir le coefficient de répartition on n'a effectué que les déterminations du zinc dans la phase aqueuse et, par différence, on a calculé la quantité de zinc qui se trouve dans la phase organique sous forme de sel de l'acide gras.

A l'aide des valeurs obtenues, on a calculé les coefficients de répartition des éléments respectifs. Les graphiques représentant la variation du coefficient de répartition en fonction du pH de la phase aqueuse, pour des concentrations différentes de l'acide gras et du métal, ont permis d'établir les espèces existant dans les deux phases.

Pour établir les espèces formées dans les mélanges fondus, nos recherches ont été complétées à l'aide des diagrammes de phase des systèmes stéarate-acide gras. Dans ce but, on a préparé les stéarates des éléments respectifs par les méthodes connues. [13] Les stéarates obtenus ont été analysés par voie gravimétrique, à l'aide des spectres IR, par voie dérivatographique et on a déterminé le poids moléculaire par la méthode ébullioscopique. A l'aide des produits purs préparés, on a construit les diagrammes de phase.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

L'étude de la variation du logarithme du coefficient de répartition (D_M) en fonction du pH, pour différentes concentrations de l'acide gras nous a conduit à des résultats montrés dans les graphiques et dans la fig. 1 zinc-acide stéarique (la première ligne), zinc-acide oléique (lignes 2,4,5), zinc-acide élaïdique (la troisième ligne) et la fig. 2 cadmium-acide stéarique (lignes 5,6,7), cadmium-acide oléique (les lignes 1,2,3,4), cadmium-acide élaïdique (lignes 8, 9, 10).

En appliquant le procédé de traitement mathématique quantitatif du processus d'extraction, décrit dans une Note antérieure [1] on a calculé la valeur de « n » c'est-à-dire la pente des droites des graphiques montrés plus haut à l'aide de la relation :

$$\left(\frac{\partial \lg D_M}{\partial \, \mathrm{pH}}\right)_{[H_2R_2]_0} = n$$

où « n » représente le nombre des molécules d'acides gras impliquées dans l'échange ionique. On a obtenu pour « n » les valeurs suivantes : 1,98 ($\simeq 2$) zinc-acide stéarique (fig. 1, ligne 1) ; 2,10 ($\simeq 2$) zinc-acide oléique (fig. 1, lignes 2,4,5) ; 1,94 ($\simeq 2$) zinc-acide élaïdique (fig. 1, ligne 3) ; 1,94 ($\simeq 2$) cadmium-acide stéarique (fig. 2, lignes 5,6,7), 2 cadmium-acide oléique (fig. 2, lignes 1,2,3,4) et 2,04 ($\simeq 2$) cadmium-acide élaïdique (fig. 2, lignes 8, 9, 10).

On observe que la valeur de « n » correspond, dans la limite des erreurs expérimentales, à l'état d'oxydation du zinc et du cadmium, étant approximativement égale pour le cas des trois acides utilisés. On peut

---

[13] S. Fişel, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R. Fil. Iaşi*, 6 (3–4), 295 (1955).

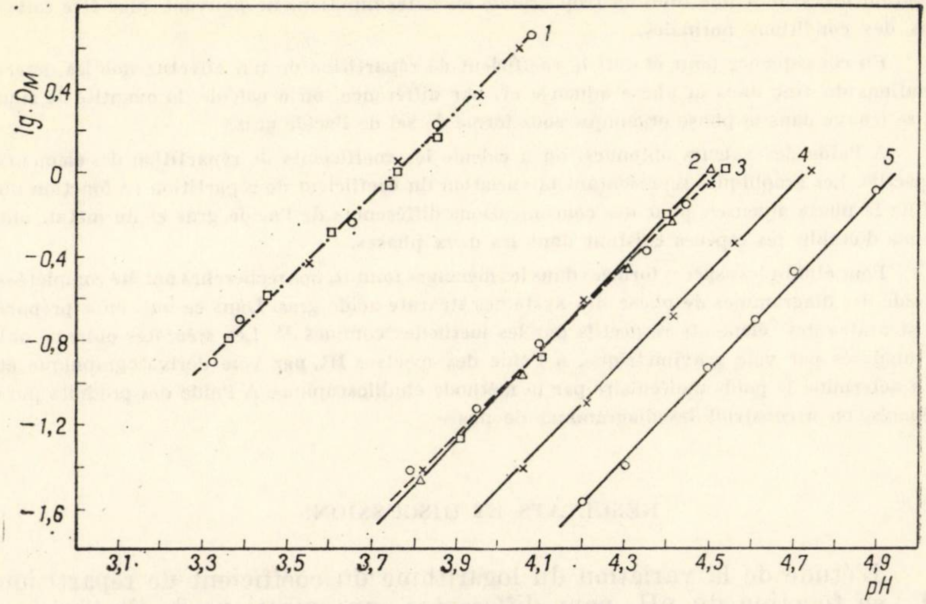


Fig. 1. — Extraction du zinc avec l'acide stéarique, oléique et élaidïque. Variation du lg. D_M en fonction du pH, pour différentes concentrations de l'acide gras. Acide stéarique — la première ligne

(1) x = 1.10^{-1} M; □ = 5.10^{-2} M; ○ = $3{,}33.10^{-2}$ M: Acide oléique — les lignes *(2)* □ = 2.10^{-1} M; *(4)*. x = 1.10^{-1} M: *(5)*. ○ = 5.10^{-2} M. Acide élaïdique : la troisième ligne *(3)* □ = 2.10 M; x = 1.10^{-1} M; ○ = 5.10^{-2} M.

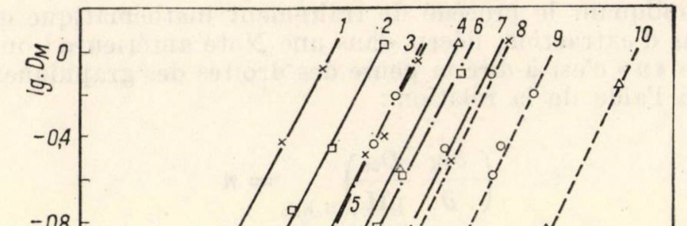


Fig. 2. — Extraction du cadmium avec l'acide stéarique, oléique et élaïdique. Variation du lg. D_M, en fonction du pH, pour différentes concentrations de l'acide gras. Acide oléique — les lignes

(1). x = 2.10^{-1} M; *(2)*. □ = 1.10^{-1} M; *(3)*. ○ = $5{,}10^{-2}$ M; *(4)* △ = $3{,}33.10^{-2}$ M. Acide stéarique — les lignes — *(5)*. x = 1.10^{-1} M; *(6)*. □ = 5.10^{-2} M; *(7)*. ○ = = $3{,}33\text{-}10^{-2}$ M. Acide élaïdique — les lignes — *(8)*. x = 2.10^{-1} M *(9)*. ○ = 1.10^{-1} M; *(10)*. △ = $3{,}33.10^{-2}$ M.

conclure que dans la phase organique on extrait le sel ZnR_2 parce que le logarithme du coefficient de répartition du zinc ne varie pas avec la concentration de l'acide stéarique et de l'acide élaïdique. On remarque une variation pour le cas du zinc et l'acide oléique et pour le cadmium et les trois acides utilisés.

Pour établir les espèces formées dans la phase organique on a utilisé les valeurs de la fig. 1 (lignes 2,4,5) pour zinc-acide oléique et la fig. 2 (lignes 1—10) pour le cadmium et les trois acides et on a construit les graphiques $pH_{0,5}$ (le pH pour lequel $D_M = 1$) en fonction du logarithme de la concentration totale de l'acide gras. On donne ce graphique dans la fig. 3 pour le zinc-acide oléique (ligne 1), pour le cadmium et les trois acides (lignes 2,3,4).

Comme on s'attendait, dans les graphiques on trouve des portions sous forme de lignes droites dont la pente est donnée par la relation :

$$\left(\frac{\partial p\, H_{0.5}}{\partial \lg C_{\mathrm{HR}}}\right)_{M^{n+}]_{ap\cdot x}} = -x \,|\, 2n$$

où « x » représente le nombre total de molécules d'acide gras qui participent à la formation de l'espèce. On a obtenu les valeurs suivantes pour la pente et « x »; 0,73 et $x = 2{,}92$ zinc-acide oléique (fig. 3 ligne 1) ; 0,74 et $x = 2{,}96$ cadmium-acide stéarique (fig. 3, ligne 2) ; 0,725 et $x = 2{,}90$ cadmium-acide oléique (fig. 3, ligne 3) ; 0,77 et $x = 3{,}08$ cadmium-caïde élaïdique (fig. 3, ligne 4).

Les résultats expérimentaux obtenus nous permettent de supposer dans une première approximation que les deux cations participent à la réaction d'échange sous forme d'ions Zn^{2+} et Cd^{2+} et que dans le processus d'extraction les espèces formées sont MR_2 (le zinc avec l'acide stéarique et élaïdique) et $MR_2.HR$ (le zinc et l'acide oléique et le cadmium avec les trois acides). Le mécanisme d'extraction peut être représenté suivant l'équilibre ;

$Zn^{2+}+2HR \rightleftharpoons ZnR_2+2H^+$	acide stéarique et élaïdique.
$Zn^{2+}+3HR \rightleftharpoons ZnR_2.HR+2H^+$	acide oléique.
$Cd^{2+}+3HR \rightleftharpoons CdR_2.HR+2H^+$	acide stérique, oléique et élaïdique.

Pour établir le degré de polymérisation des espèces dans les cas discutés, on a étudié la variation du logarithme du coefficient de répartition (D_M) en fonction du pH, pour des concentrations différentes du métal en phase aqueuse. Les résultats expérimentaux sont donnés dans la figure 4 zinc-acide stéarique (ligne 1), zinc-acide oléique (ligne 3), zinc-

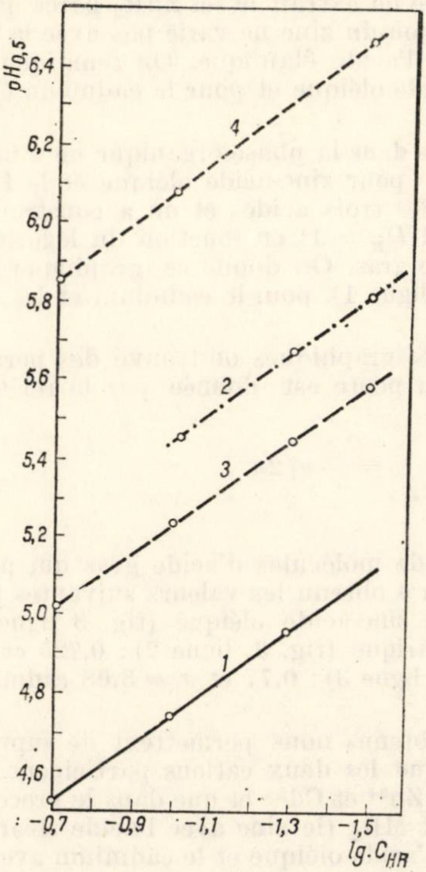
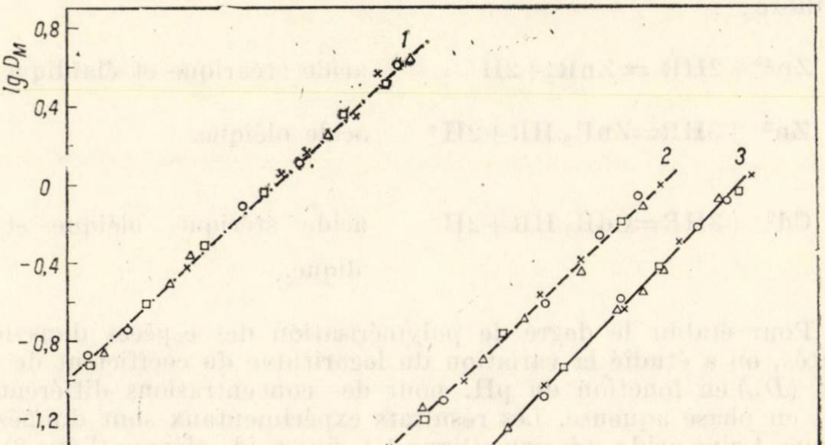


Fig. 3. — Extraction du zinc et du cadmium avec l'acide stéarique, oléique et élaïdique. Relation entre le pH de l'extraction pour 50 % ($pH_{0,5}$) et la concentration de l'acide. Zinc-acide oléique — la première ligne.

(*1*) la pente = 0,73 x = 2,92; Cadmium acide stéarique – la deuxième ligne (*2*) – la pente = 0,74 x = 2,96; cadmium acide oléique – la troisième ligne (*3*) – la pente = 0,725 x = 2,90; cadmium acide élaïdique – la quatrième ligne (*4*) – la pente = 0,77 x = 3,08.

Fig. 4. — L'extraction du zinc avec l'acide stéarique, oléique et élaïdique. La variation du lg.D_M, en fonction du pH, pour différentes concentrations du métal. Acide stéarique — la première ligne.

1) x = $2\cdot10^{-3}$M □ = 1,33 10^{-3} M; ○ = 1 10^{-3} M Acide élaïdique – la deuxième ligne (*2*) x = = $2\cdot10^{-3}$M; □ = $1\cdot33\cdot10^{-3}$ M; ○ = $1\cdot10^{-3}$ M Acide oléique – la troisième ligne (*3*) x = 2.10^{-3} M; □ = $1{,}33.10^{-3}$M; ○ = 1.10^{-3} M.



acide élaïdique (ligne 2); la fig. 5 cadmium-acide stéarique (ligne 2), cadmium-acide oléique (ligne 1), cadmium-acide élaïdique (ligne 3).

En étudiant les graphiques on remarque la même valeur du coefficient de répartition (D_M) pour les solutions dans lesquelles la concentration du zinc varie de 2.10^{-3} M — $6,66.10^{-4}$ M et celle du cadmium de 2.10^{-3} M — 5.10^{-4} M. Le coefficient de répartition ne dépend pas de la concentration du métal et donc dans tous les cas les espèces formées sont des monomères.

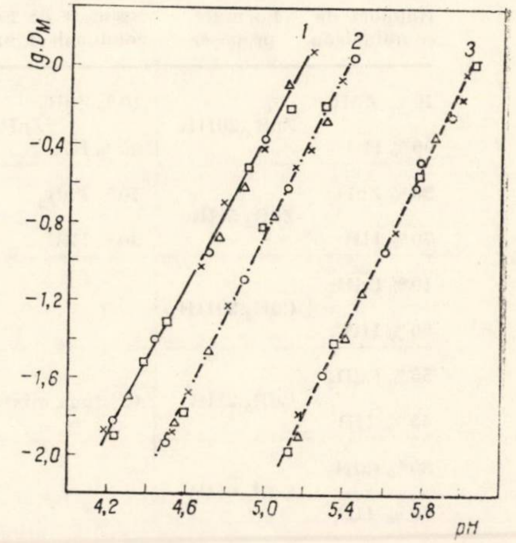


Fig. 5. — L'extraction du cadmium avec l'acide stéarique, oléique et élaïdique. La variation du lg. D_M, en fonction du pH, pour différentes concentrations du métal. Acide oléique — la première ligne

1) $x = 2.10^{-3}$ M: □ = 1.10^{-3} M: ○ = $6,66.10^{-4}$ M; △ = 5.10^{-4} M. Acide stéarique — la deuxième ligne (*2*) $x = 2.10^{-3}$M: □ = 1.10^{-3} M: ○ = $6,66.10^{-4}$ M; △ = 5.10^{-4}M. Acide élaïdique — la troisième ligne (*3*) ○ = 2.10^{-3} M; □ = 1.10^{-3}M; $x = 6 \cdot 66.10^{-4}$ M; △ = 5.10^{-4}M

Les espèces supposées à l'extraction du zinc et du cadmium avec les acides stéarique, oléique et élaïdique sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

Espèces mises en évidence par extraction

	Acide stéarique		Acide oléique		Acide élaïdique	
	Zinc	Cadmium	Zinc	Cadmium	Zinc	Cadmium
n	1,98 (≃2)	1,94 (≃2)	2,10 (≃2)	2,00	1,94 (≃2)	2,04 (≃2)
x	—	2,96 (≃3)	2,92 (≃3)	2,90 (≃3)	—	3,08 (≃3)
m	1	1	1	1	1	1
L'espèce	ZnR_2	$CdR_2.HR$	$ZnR_2.HR$	$CdR_2.HR$	ZnR_2	$CdR_2 \cdot HR$

Les résultats obtenus par l'étude des diagrammes de phase des systèmes stéarate – acid gras figurent dans le tableau 2.

Tableau 2

Espèces mises en évidence à l'aide des diagrammes de phase

Acide stéarique		Acide oléique		Acide élaïdique	
Rapport de combinaison	Formule proposée	Rapport de combinaison	Formule proposée	Rapport de combinaison	Formule proposée
10 % ZnR_2 90 % HR	$ZnR_2.20HR$	10 % ZnR_2 90 % HR′	$ZnR_2.20HR$	10 %ZnR_2 90 % HR″	$ZnR_2.20HR$
30 % ZnR_2 70 % HR	$ZnR_2.5HR$	70 % ZnR_2 30 % HR′	$ZnR_2.HR'$	30 % ZnR_2 70 % HR″	$ZnR_2.5HR''$
10 % CdR_2 90 % HR	$CdR_2.22HR$			10 % CdR_2 90 % HR″	$CdR_2.22HR''$
55 % CdR_2 45 % HR	$CdR_2.2HR$	Cristaux mixtes		30 % CdR_2 70 % HR″	$CdR_2.6HR''$
30 % CdR_2 70 % HR	$CdR_2.6HR$			25 % CdR_2 75 % HR″	$CdR_2.8HR''$

où ZnR_2 et CdR_2 représentent les stéarates de zinc, respectivement de cadmium, HR – l'acide stéarique, HR′ – l'acide oléique et HR″ – l'acide élaïdique.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1783–1788 (1971)

INVESTIGATIONS IN THE CYCLOBUTANE SERIES. XXXI[1]
3.4-BENZOTRICYCLO[$4.1.1.0^{2,5}$]OCT-3-ENE DERIVATIVES

MARGARETA AVRAM, L. ENESCU, I. G. DINULESCU, F. CHIRALEU
and
COSTIN D. NENITZESCU *)

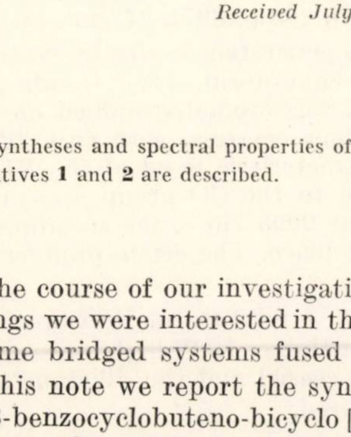
Department of Organic Chemistry, Polytechnic Institute Bucharest, Romania

Received July 12, 1971

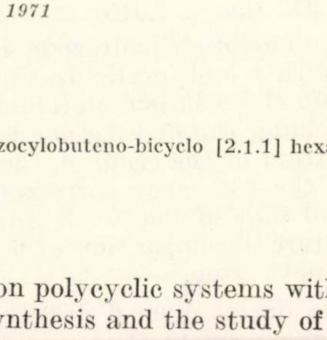
The syntheses and spectral properties of benzocylobuteno-bicyclo [2.1.1] hexane derivatives **1** and **2** are described.

In the course of our investigation on polycyclic systems with cyclobutane rings we were interested in the synthesis and the study of properties of some bridged systems fused with benzocyclobuteno rings. [1–3]

In this note we report the synthesis of the epimeric methyl *syn*-5-bromo-2.3-benzocyclobuteno-bicyclo [2.1.1] hexan-5-carboxylates *exo* and *endo* (**1** resp. **2**) [Methyl *syn*-8-bromo-*exo*-3.4-benzotricyclo [$4.1.1.0^{2.5}$] oct-3-en-*exo*-7-carboxylate (**1**) and -*endo*-7-carboxylate (**2**)].



1



2

In order to build up the bicyclo [2.1.1]skeleton, the photochemical ring contraction of the diazoketones was tried. This method was previously successfuly used for synthesis of compounds with bicyclo [2.1.1]hexane [4-9] and benzobicyclo [2.1.1] hexene[10,11] skeleton.

---

*) Deceased, July 28, 1970.

[1] Part XXX : M. Avram, F. Chiraleu, I. Pogany and I. G. Dinulescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1767 (1970).

[2] M. Avram, I. Pogany, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1207 (1970).

[3] M. Avram, F. Chiraleu and I. Pogany, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1219 (1970).

Starting from *syn*-9-bromo-*exo*-3.4-benzotricyclo [4.2.1.$0^{2,5}$] non-3-en-7-one (**3**) [2] on treatment with selenium dioxide in boiling *ortho*-dichlorobenzene, *syn*-9-bromo-*exo*-3.4-benzotricyclo [4.2.1.$0^{2,5}$] non-3-en-7.8-dione (**4**) was obtained.

The structure of the compound **4** was confirmed by the NMR spectrum. The two H_2H_5 protons from the benzocyclobutene ring give a singlet at δ 3.85 ppm, corresponding to the *exo* configuration of the benzocyclobutene ring.[1,3] The bridgehead H_1H_6 protons at δ 3.56 ppm give a doublet by coupling with the H_9 proton from δ 4.01 ppm; $J_{1.9} = J_{6.9} =$ 1.8 Hz. In the IR spectrum (CH_2Cl_2) the carbonyl groups present strong bands at 1776 and 1795 cm^{-1}. UV spectrum (ethanol) present absorbtion at λ_{max} 213 (log ε 4.015), 262 (3.238), 268 (3.397), 274 mμ (3.435).

The monotosylhydrazone **5** was generated *in situ* by treating diketone **4** with 1 mol tosylhydrazine in chloroform. After standing 48 hours at 5—10°, the solution containing **5**, was cromatographied on basic alumina yielding the diazoketone **6**, yellow crystals, with m.p. 123°. In the IR spectrum of the crude **6**, the characteristic band of the NH group is missed; the frequency corresponding to the CO group appears at 1721 cm^{-1} and that of the N=N group at 2095 cm^{-1}. On standing by room temperature decomposition of **6** take place. The crude product was used in the next step.

The diazoketone **6** dissolved in a mixture of dioxan-water (4 : 1) was irradiated for 40—50 hours with a Hanau 75 W high pressure mercury lamp until the evolution of nitrogen ceased and the diketone absorption in the IR and UV spectrum disappeared.

After working up the acid **7**, crystals, m.p. 202—204° (crude), was obtained in 69% yield. On treatment with an ethereal solution of diazomethane, the latter afforded the crystaline *exo*-ester **1**, m.p. 124° (methanol). The NMR spectrum of the crude material does not show appreciable amounts of the *endo*-isomer **2**.

By heating the ester **1** with ethanolic sodium hydroxide, the isomerization to the acid **8** (m.p. 205—206°, crude) took place. The product was treated directly with an ethereal solution of diazomethane yielding white crystals of the *endo*-ester **2** with m.p. 131.5°.

The structure and configuration of the two isomeric esters **1** and **2** was proved by the NMR spectra.

---

[4] L. Horner and E. Spietschka, *Chem. Ber.* **88**, 934 (1955).

[5] J. Meinwald, A. Lewis and P. G. Gassman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 977 (1962).

[6] K. B. Wiberg, B. R. Lowry and T. H. Colby, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3998 (1961).

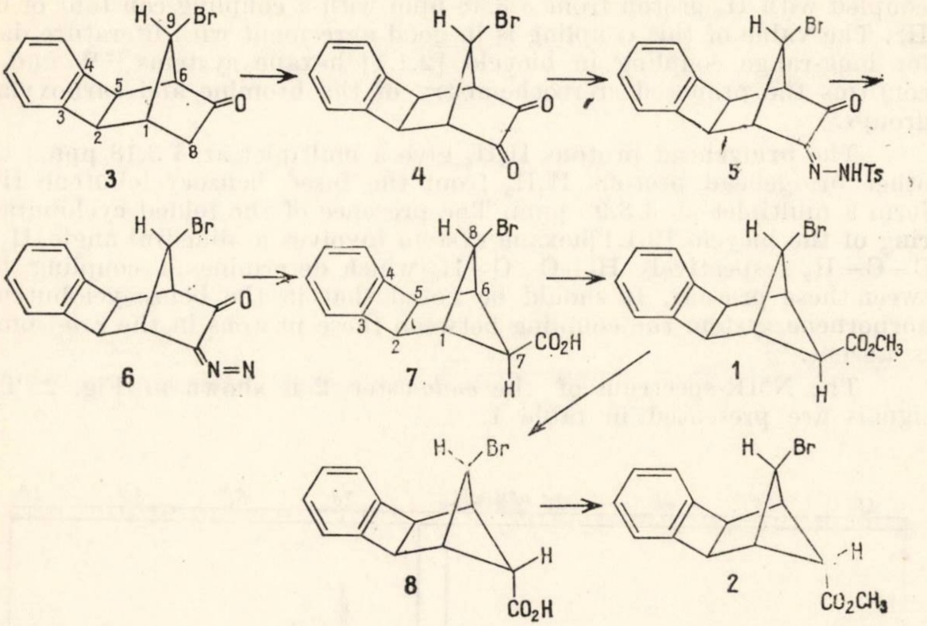
[7] J. Meinwald, C. B. Jensen, A. Lewis and C. Swithenbank, *J. Org. Chem.* **29**, 3469 (1964).

[8] J. Meinwald and J. K. Crandall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1292 (1966).

[9] K. B. Wiberg and R. W. Ubersax, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3063.

[10] H. Tanida and Y. Hata, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4289 (1966).

[11] Y. Hata and H. Tanida, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1170 (1969).


H
9
Br
4
5
6
3
2
1
8
O
3
4
5
N–NHTs
6
N=N
7
CO2H
CO2CH3
1
8
2

The NMR spectrum of the *exo*-ester **1** is shown in figure 1. The signals and the couplings are presented in table 1.

The doublet at δ 2.66 ppm was attributed to the proton H_7 on the basis of chemical shift and decoupling experiments. The proton H_7 is

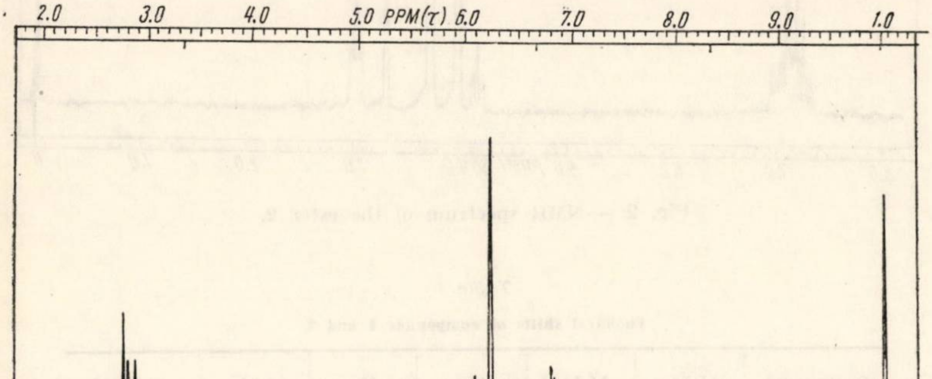


Fig. 1. – NMR spectrum of the ester **1**.

coupled with H_8 proton from δ 3.38 ppm with a coupling constant of 6.5 Hz. The value of this coupling is in good agreement with literature data for long-range coupling in bicyclo [2.1.1] hexane systems [12.13] and it confirms the proposed stereochemistry of the bromine and carboxylate groups.

The bridgehead protons H_1H_6 give a multiplet at δ 3.18 ppm; the other bridgehead protons H_2H_5 from the fused benzocyclobutene ring form a multiplet at δ 3.93 ppm. The presence of the folded cyclobutane ring of the bicyclo [2.1.1]hexane system involves a dihedral angle $H_1-C-C-H_2$ respectively $H_5-C-C-H_6$ which determines a coupling between these protons. It should be noted that in the benzocyclobutenonorbornene system the coupling between these protons in the *exo*-isomer is absent. [1,2]

The NMR-spectrum of the *endo*-ester **2** is shown in Fig. 2. The signals are presented in table 1.

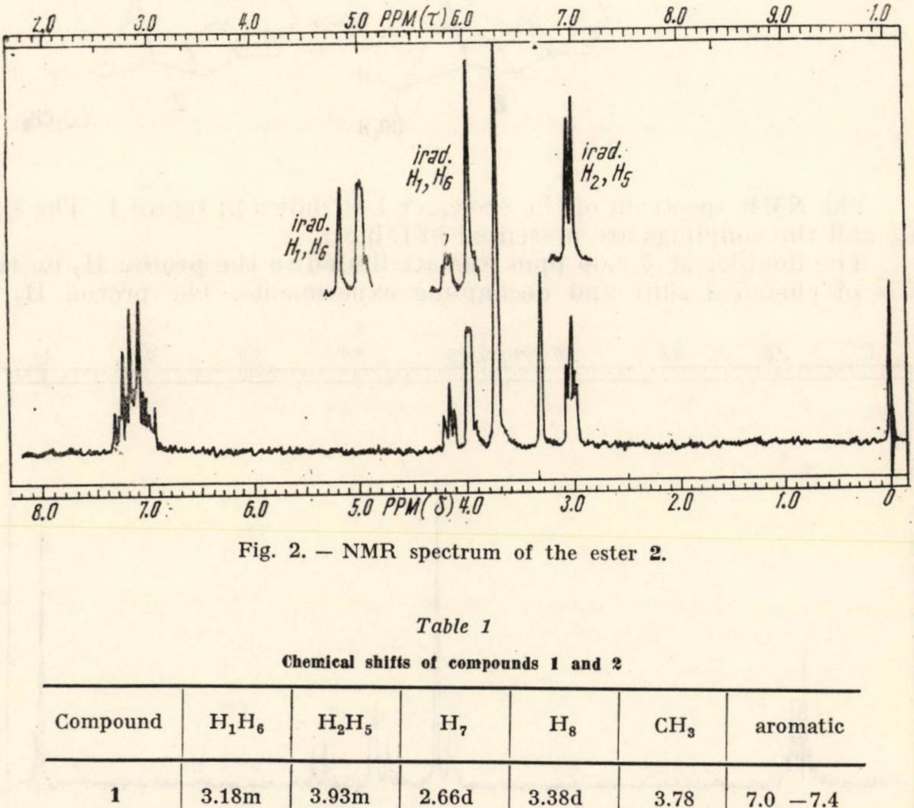


Fig. 2. — NMR spectrum of the ester **2**.

Table 1

Chemical shifts of compounds 1 and 2

Compound	H_1H_6	H_2H_5	H_7	H_8	CH_3	aromatic
1	3.18m	3.93m	2.66d	3.38d	3.78	7.0 −7.4
2	3.03m	3.96m	4.17t	3.31s	3.73	6.95−7.4

s, singlet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet

---

[12] J. Meinwald and A. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2769 (1961).

[13] K. B. Wiberg, B. R. Lowry and B. J. Nist, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1594 (1962).

The signal at δ 4.17 ppm (triplet) was attributed to the H_7 proton. It should be noted that a more pronounced deshieldding (1.5 ppm) of the H_{7-exo} proton in the *endo*-ester **2** as compared with H_{7-endo} proton in the *exo*-ester **1**, should be attributed to a vicinity effect due to the neighbouring bromine.

The singlet at δ 3.31 ppm is due to the H_{8-anti} proton neighbouring to the bromine. The bridgehead protons give multiplets at δ 3.03 attributed to H_4H_6 and at δ 3.96 ppm to H_2H_5.

The structure proposed for the *endo* epimer **2** is also confirmed by decoupling experiments. By irradiating the H_1 H_6 protons (δ 3.03 ppm), the triplet of the H_7 proton (δ 4.17 ppm) and the multiplet of the H_2H_5 protons (δ 3.96 ppm) became singlets. By irradiating the H_2 H_5 protons (δ 3.96 ppm), the H_1H_6 multiplet (δ 3.03 ppm) is converted to a doublet; the coupling $J_{1.7} = J_{6.7} = 2.5$ Hz is unchanged.

The reactions of this new system, which are currently under investigation, will be reported in a forthcoming paper.

EXPERIMENTAL

Microanalyses were performed by Miss E. Şliam and Mrs. V. Daniel. IR spectra were run on a double beam Jena UR 20 spectrophotometer. NMR spectra were determined with a Varian A-60A spectrometer. UV spectra were recorded using a Jena VSU-1 spectrophotometer, by Mr. Constantin Drăghici.

syn-9-Bromo-exo-3.4-benzotricyclo [4.2.1.0^{2,5}] non-3-en-7.8-dione (**4**)

Into a solution of 12.8 g (48.6 mmoles) **3** in 95 ml *ortho*-dichlorobenzene, 6.4 g (57.7 mmoles) freshly sublimated seleniumdioxyde was added. The well stirred mixture was heated on an oil bath (185–187° in bath) for 16 hrs., with simultaneous removal of water resulted during the reaction.

After removal of solvent by steam distillation, the aqueous layer was extracted for several times with methylene chloride (5×50 ml). After drying and evaporation of the solvent *in vacuo*, an oily-crystalline residue was obtained which was chromatographied on neutral alumina with a mixture of petroleum ether – methylene-chloride (2 : 1) as eluent; 1.5 g starting material **3** was obtained; with the same mixture in ratio 1 : 1, 7 g (51.8%) **4**, yellow crystals with m.p. 186° (from hexane) was obtained.

$C_{13}H_9BrO_2$ (277.1)

Calcd.: C, 56.34; H, 3.27; Br, 28.83;

Found: C, 56.30; H, 3.47; Br, 29.52.

8-Diazo-syn-9-bromo-exo-3.4-benzotricyclo [4.2.1.0^{2,5}] non-3-en-7-one (**6**)

A solution of 1.0 g (3.61 mmoles) diketone **4** and 0.67 g (3.6 mmoles) to sylhydrazine in 12 ml chloroform and 0.5 magneziumsulphate was kept in refrigerator for 48 hrs.

The chloroformic solution (which contains the tosylhydrazone **5**) was poured into a chromatographic column, with basic alumina and was eluated with ether until the eluent became colourless. After removal of the solvent *in vacuo*, 1.0 g (96%) yellow crystals of diazoketone **6** was obtained; m.p. 123°. The crude product was analyzed:

$C_{13}H_9BrN_2O$ (289.1) *Calcd.*: N, 9.86; *Found*: N, 9.06.

Methyl syn-8-bromo-exo-3.4-benzotricyclo [4.1.1.0^{2,5}] oct-3-en-exo-7-carboxylate (1)

A solution of 0.9 g (3.15 mmoles) crude diazoketone **6** in a mixture of 25 ml dioxane and 7 ml water was irradiated with a mercury high pressure lamp (Hanau 75 W) for 6 days until the evolution of nitrogene ceased and the $\nu_{N=N}$ band disappeared. The solution was concentrated at 3–4 ml, a solution of 1 g natrium bicarbonate in 15 ml water was added and the mixture was vigorously shaked. After removal of neutral compound with ether, the basic aqueous layer was carefuly acidified with diluted hydrochloric acid and finaly extracted with ether. Evaporation of solvent yield 0.6 g (64%) crude acid **7**, m. p. 203–204°.

On treatment with an ethereal solution of diazomethane the methyl ester **1**, white crystals, m.p. 124° (methanol) was obtained.

$C_{14}H_{13}BrO_2$ (293.1)

Calcd.: C, 57.35; H, 4.47; Br, 27.26;

Found: C, 56.78; H, 5.13; Br, 26.73.

Methyl syn-8-bromo-exo-3.4-benzotricyclo [4.1.1.0^{2,5}] oct-3-en-endo-7-carboxylate (2)

0.117 g (0.4 mmoles) *exo*-ester **1** were boiled with a solution of 0.52 (13.0 mmoles) natrium hydroxide in 8.3 ml ethanol and 2 ml water, for 10 hrs. After solvent evaporation *in vacuo*, water was added and the solution was acidified with diluted hydrochloric acid and extracted with ether. After removal of the solvent 0.071 g (60.5%) acid **8** was obtained, m.p. 205–206°.

On treatment with an ethereal solution of diazomethane, the methyl ester **2**, m.p. 131.5° (methanol) was obtained.

$C_{14}H_{13}BrO_2$ (293.1)

Calcd.: C, 56.35; H, 4.47; Br, 27.26;

Found: C, 57.77; H, 5.04; Br, 26.83.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *11*, 1789–1797 (1971)

PHTHALAZINIUM YLIDS. V*

ON THE INACTIVATION OF PHTHALAZINIUM-DIBENZOYLMETHYLID

ARIADNA SAUCIUC, IOAN DRUȚĂ and MAGDA PETROVANU

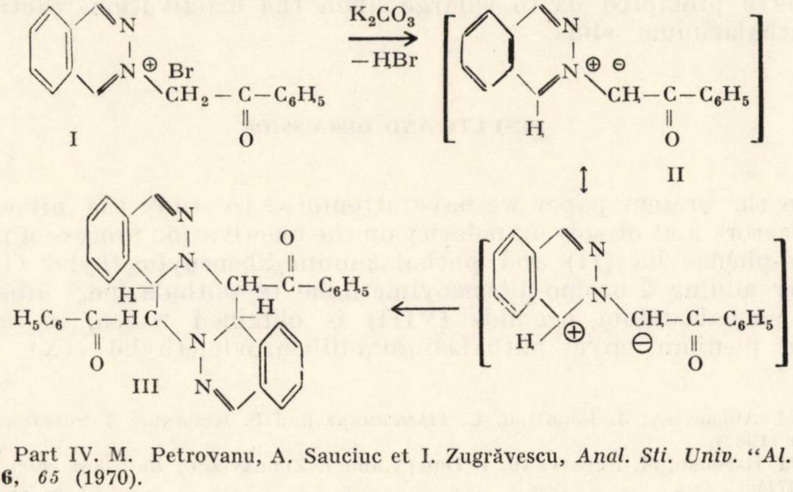
Organic Chemistry Department,
"Al. I. Cuza" University 23 August 11, Jassy, Romania

Received December 25, 1970

Phthalazinium-dibenzoylmethylid (IX) inactivation leads to a dimer with an etylene double bond (XII) through a mechanism which involves the appearance of the intermediate carbene (X). The dimer (XII) is identical with that obtained in the inactivation of phthalaziniumphenacyilid (II). In polar solvents, besides dimer (XII), the dimer (III) is formed as a result of the 1,3-dipolar cycloaddition reaction.

The obtaining and reactivity of phthalazinium-phenacylid has been studied in a previous paper.[1]

N-phenacyl-phthalazinium bromide (I) in aqueous alkaline medium gives unstable phthalazinium-phenacylid (II) which is immediately inactivated, and changes into a dimer to which structure (III) was assigned. This dimer occurs as a result of a 1,3-dipolar cycloaddition process between two phthalazinium-phenacylid molecules (II).



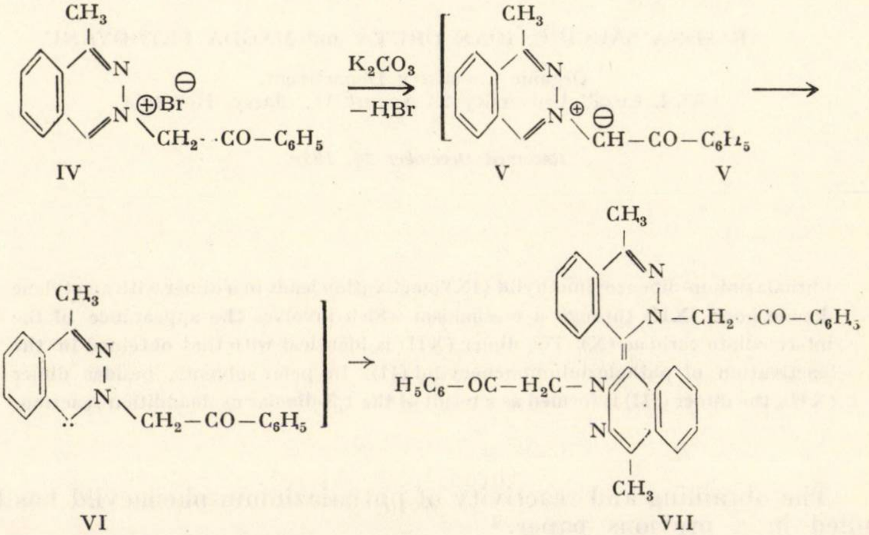
---

* Part IV. M. Petrovanu, A. Sauciuc et I. Zugrăvescu, *Anal. Sti. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi*, **16**, *65* (1970).

[1] M. Petrovanu, A. Sauciuc, I. Gabe and I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 1153 (1969).

Based on the NMR spectrum Kröhnke [2] attributed a similar structure to the inactivation product of isoquinolinium-phenacylid.

On the other hand, on studying the preparation and stability of 1-methyl-phthalazinium-phenacylid, Zugrăvescu and co-workers [3] concluded that, in this case, the product resulted in the inactivation of ylid (V) is a dimer with an ethylene double bond of type (VII).



In this case the authors agree upon the appearance of an intermediate carbene (VI) which, by dimerisation, forms *trans*-4,4'-bis-3-phenacyl-1-methyl-phthalazinylidene (VII).

The results obtained in the case of 1-methyl-phthalazinium-phenacylid have prompted us to enlarge upon the inactivation reactions of the phthalazinium ylids.

RESULTS AND DISCUSSION

In the present paper we have attempted to study the influence of steric factors and of solvent polarity on the inactivation process of phthalazinium-phenacylid (II) and phthalazinium-dibenzoylmethylid (IX).

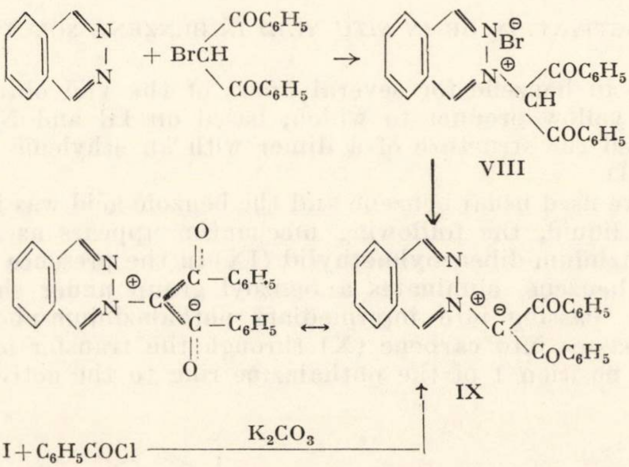
By adding 2-bromo-dibenzoylmethane to phthalazine, dibenzoylmethyl,phthalazinium bromide (VIII) is obtained which, in aqueous alkaline medium, gives phthalazinium-dibenzoylmethylid (IX).

---

[2] H. Ahlbrtcht, J. Foehlich, U. Habermalz and F. Kröhnke, *Tetrahedron Letters*, 37, 3649 (1967).

[3] M. Caproşu, M. Petrovanu, I. Druţă and I. Zugrăvescu, *Bull. Soc. chim. France*, 1834 (1971).

The same ylid (IX) was obtained from phenacyl-phthalazinium bromide (I) with benzoyl chloride and K_2CO_3 by a method analogous to that given by Kröhnke [4] in the case of isoquinoline.



Bright red phthalazinium-dibenzoylmethylid (IX) is extremely stable owing to the stabilization of the cationic charge by the phthalazine ring and of the anionic one through its extension to the 5-atom system which includes the adjacent benzoylic groups.

Structure (IX) is proved by IR and NMR spectra. Thus, in the IR spectrum of ylid (IX) we notice the appearance of the absorption band corresponding to the carbonylic group at 1497 cm^{-1}. The lowering of the frequency of the carbonylic groups as compared to the normal frequencies these groups generally absorb at, is due to the conjugation of the electronic pair of the carbanion with the π electrons of the $C = O$ double bonds. This observation is in accordance with the data obtained by Henrick, Ritchie and Taylor [5] for some pyridinium ylids.

The NMR spectrum of the amphionic compound (IX) indicates a multiplet situated between $\delta = 6.95-7.62$ ppm (10 H aromatic of the $-COC_6H_5$ groups); this signal is divided into two multiplets which overlap around $\delta = 7.2-7.28$ ppm. The multiplet $\delta = 6.95-7.24$ ppm contains 6 H from the *ortho-* and *para*-positions against the CO groups, and the signal $\delta = 7.24-7.62$ ppm contains 4 H from the *meta*-positions against the CO groups. The spectrum also indicates a multiplet situated between $\delta = 8.02-8.4$ ppm (4 H of the benzene nucleus adjacent to the pyridazinic ring), a quadruplet centred at $\delta = 9.72$ ppm (H from the 4 position of the phthalazine nucleus) and a quadruplet centred at $\delta = 10.2$ ppm (H from the 1 position of the phthalazine ring).

[4] F. Kröhnke, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **68**, 1177 (1935); 70, 1114 (1937).

[5] C. A. Henrick, R. Ritchie and W. C. Taylor, *J. Aust. Chem.*, **20**, 2462 (1967).

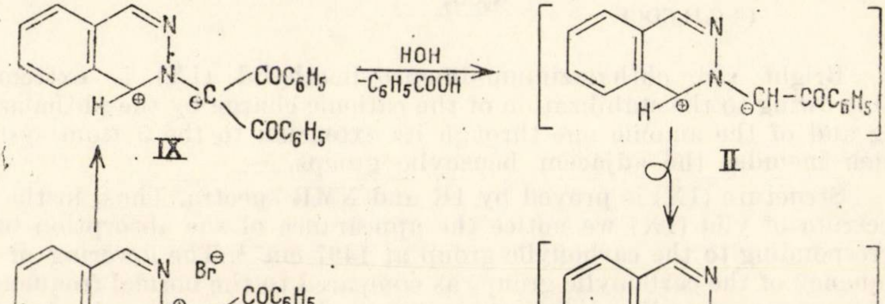
The inactivation process of ylid (IX) was studied in nonpolar and aprotic polar solvents — respectively benzene and acetonitrile. Two series of experiments have been made : with ylid previously separated and with ylid in situ (obtained from (VIII) salt and triethylamine).

INACTIVATION OF *IN SITU* YLID IN BENZENE SOLUTION

Boiling in benzene for several hours of the ylid obtained *in situ* results in a yellow product to which, based on IR and NMR spectra, was attributed the structure of a dimer with an ethylenic double bond of type (XII).

Since we used usual benzene and the benzoic acid was isolated from the residual liquid, the folllowing mechanism appears as most likely :

Phthalazinium-dibenzoylmethylid (IX) in the presence of the water traces from benzene, eliminates a benzoyl group under the form of a benzoic acid, passing into intermediate phthalazinium-phenacylid (II) which also passes into carbene (X) through the transfer of the mobile proton from position 1 of the phthalazine ring to the active ylidic carbanion.



From carbene (X) to the *trans*-N.N′-bis[3-phenacyl]-biphthalazinylidene (XII) the reaction might follow two ways :

A. Direct dimerization 2(X)→(XII).

B. Nucleophilic attack of carbene (X) on ylid (II). This way might take place on the basis of some reactions exposed in literature [6–11] in which the carbenes owing to their nucleophilic character (structure Xb) may be easily collected by the electrophilic partners.

---

[6] H. W. Wanzlick and H. J. Kleiner, *Angew. Chem.*, **74**, 1204 (1963)

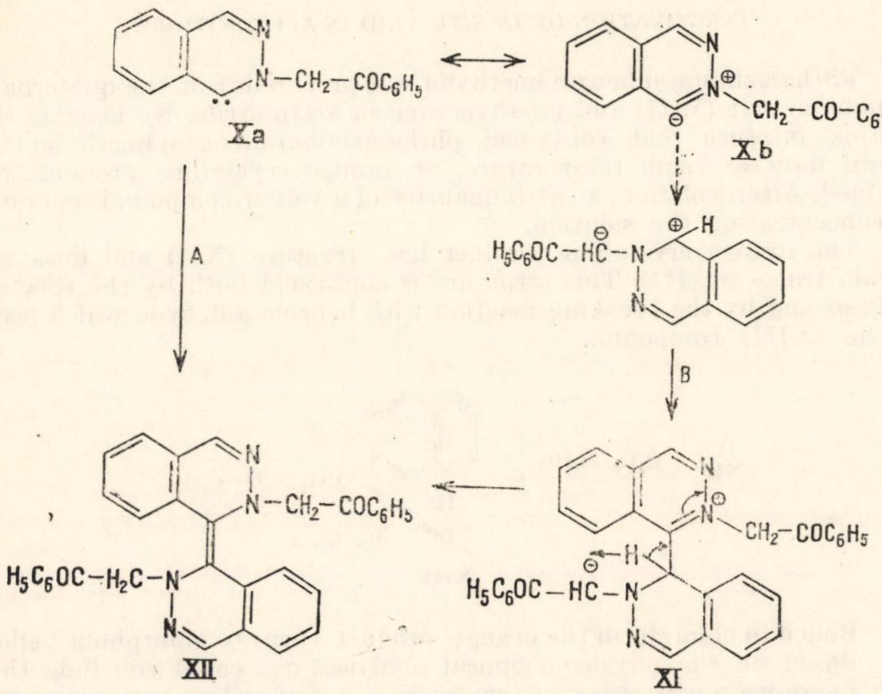
[7] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, I. Lasch and H. U. Füldner, *Angew. Chem.*, **78**, 115 (1966).

[8] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, I. Lasch and H. U. Füldner, *Liebigs Ann. Chem.*, **708**, 155 (1967).

[9] H. Quast and E. Frankenfeld, *Angew. Chem.*, **77**, 680 (1965).

[10] H. Quast and E. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.*, **732**, 43 (1970).

[11] J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle, C. Gaurat, *Bull. Soc. chim. France*, **11**, 285 (1964).



We mention that in the case of the phthalazinium ylids and phthalazinium quaternary salts studied by us, unlike the compounds from the above mentioned papers, the carbene centre does not coincide with the carbanionic centre of the molecule.

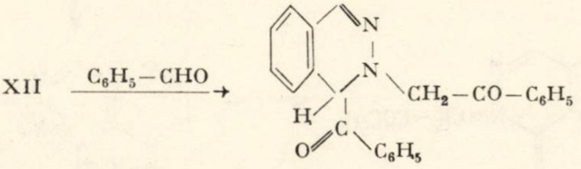
The NMR spectrum also indicates the presence of a small quantity of a dimer (III) besides the dimer (XII). The separation of the dimer (III) from the mixture was not possible.

The major formation of the (XII) product indicates the preponderence of the carbene (X) participation in this type of reaction. The chemical and spectral analyses made on the dimer (XII) have shown that it is identical with the inactivation produt of the phthalazinium-phenacylid (II) to which, as already mentioned above, was previously attributed a structure of 2.5-dibenzoyl- bis-phthalazine-1′.2′ : 6.1 ; 1″.2″ :3.4-piperazine (III).[1] Resuming our first interpretation concerning the phthalazinium-phenacylid dimerization in benzene, we must admit that in this case, like in that of the 1-methyl-phthalazinium-phenacylid mentioned above, [3] the dimer occurs mainly by the appearance of a carbene intermediate. On the other hand, the fact that the same product is obtained by the inactivation of phthalazinium-dibenzoyl-methylid (IX) and of phthalazinium-phenacylid (II) pleads for the admission of the appearance of the same ylidic intermediate (II) during the ylid (IX) dimerization process as well.

INACTIVATION OF *IN SITU* YLID IN ACETONITRILE

Phthalazinium-dibenzoylmethylid was prepared from the quaternary ammonium salt (VIII) and triethylamine in acetonitrile. By keeping the reaction mixture that contained phthalazinium-dibenzoylmethylid for several days at room temperature, an orange crystalline product was obtained. After isolation, a small quantity of a yellow compound separates by concentrating the solution.

The orange crystalline product has structure (XII) and does not contain traces of (III). This structure is confirmed both by the spectral analyses and by the breaking reaction with benzoic aldehyde which leads to the (XIII) compound.



XIII

Boiled in chloroform the orange product turns to amorphous yellow

Based on the physico-chemical analyses, we could conclude that in this case we might speak of two forms — a crystalline orange one and an amorphous yellow one — of the same product (XII).

As regards the second product separated in a smaller quantity from acetonitrile, the NMR spectrum shows that it is a mixture of the dimer (III) and the dimer (XII) in a 2 : 1 ratio.

When inactivating phthalazinium-dibenzoylmethylid (IX) both in acetonitrile and in benzene, we obtained a mixture of the dimers (III) and (XII); however when benzene is used as solvent only dimer (III) traces appear while the quantity of dimer (III) increased significantly when inactivation occurred in acetonitrile.

Besides the dimers already mentioned, when ylid (IX) is inactivated in benzene and acetonitrile, a colourless compound is isolated as well, having a very high m.p. (297°). Because of insolubility we could not determine either its molecular weight or the NMR spectrum. The same product of indefinite structure was isolated in the inactivation of phthalazinium-phenacylid (II) as well.

Comparing the results subsequent to the phthalazinium-dibenzoylmethylid (IX) inactivation both in benzene and acetonitrile, we may conclude that some polar solvents (CH_3CN) enable the appearance of dimer (III) by a 1.3 dipolar cycloaddition reaction.

INACTIVATION OF ISOLATED PHTHALAZINIUM-DIBENZOYLMETHYLID

Phthalazinium-dibenzoylmethylid (IX) was inactivated by heating for several hours in nonanhydrous benzene, acetonitrile respectively.

The inactivation process of the ylid in both solvents leads to a mixture of two products : a yellow one, identical with the dimer (XII) and a colourless one (m.p. = 297°) of an indefinite structure.

Because in this case, too, benzoic acid was isolated, we consider that the process undergoes the same stages, both in case of the inactivation of the ylid formed *in situ* as well as of that of the inactivation of stable separate ylid.

It is worth noticing that ylid (IX) heated in anhydrous solvents does not undergo inactivation. It thus appears that when hydrolysis of a benzoyl group is no longer possible, no transfer of the proton from position 1 of the phthalazine ring to the ylidic carbanion takes place either, owing to the fact that this carbanion being strongly stabilized, it no longer has a sufficiently strong ability to accept the proton.

On the other hand, because of the steric hindrance caused by the two benzoyl groups, the 1.3 dipolar cycloaddition reaction which leads to (III) dimer cannot take place.

EXPERIMENTAL

Dibenzoyl-methyl-phtalazinium bromide (VIII)

Phthalazine, 1.3 g (0.01 mole) is dissolved in benzene. A solution of 3.03 g (0.01 mole) dibenzoyl-brom-methane in benzene is added. The mixture is kept at room temperature till next day. A light yellow product separates. m.p. = 170−171°. Yield, 80% (3.46 g).

Analyses for $C_{23}H_{17}O_2N_2Br$: *Calcd.*: C, 63.74 ; H, 3.92 ; N, 6.46 ; *Found*: C, 63.95 ; 64.02 ; H, 4.22 ; 4.30 ; N, 6.83 ; 6.94%.

Phthalazinium-dibenzoylmethylid (IX)

Dibenzoyl-methyl-phthalazinium bromide (VIII) 2.3 g (0.0005 mole) is suspended in 100 ml water. It is cooled and a solution of 3 g (0.03 mole) K_2CO_3 in about 50 ml water is added under stirring. A bright red compound is obtained with m.p. = 215°. Yields, 90% (1.67 g).

The same ylid may be prepared in the following way :

Phenacyl-phtalazinium bromide, 1.65 g (0.005 mole) is dissolved in water. The solution is filtered and a solution of 0.7 ml (0.005 mole) benzoyl chloride in about 9 ml chloroform is added and then a solution of 1.4 g (1.01 mole) K_2CO_3 in 5 ml water. The mixture turns red at once.

The mixture is stirred for an hour then the chloroformic layer separates, and the aqueous solution is extracted for two or three times with $CHCl_3$. The chloroformic extracts are combined and dried on anhydrous Na_2SO_4. Petroleum ether is added and ylid (IX) precipitates, m.p. = 210°. Yield, 70% (1.19 g).

Analyses for $C_{23}H_{16}O_2N_2$: *Calcd* : C, 78.40 ; H, 4.54 ; N, 7.95 ; *Found* : C, 78.08 ; 76.23 ; H, 4.56 ; N, 7.72 ; 8.30%.

IR spectra : $\nu' = 3000$ cm^{-1}, 1497 cm^{-1}, 1370 cm^{-1}, 1340 cm^{-1}, 1260 cm^{-1}, 1220 cm^{-1}, 920 cm^{-1}, 900 cm^{-1}, 870 cm^{-1}, 800 cm^{-1}, 740 cm^{-1}, 705 cm^{-1}, 680 cm^{-1}.

NMR spectra : multiplet $\delta = 6{\cdot}95-7.62$ ppm (10 H aromatic divided into two : multiplet $\delta = 6{\cdot}95-7.24$ ppm (6 H o. and p. against CO) ; multiplet $\varepsilon = 7.24-7.62$ ppm (4 H m.

against CO); multiplet $\delta = 8.02-8.4$ ppm (4 H aromatic); centred quadruplet $\delta = 9.72$ ppm (1 H from position 4 of the phthalazine nucleus); centred quadruplet $\delta = 10.2$ ppm (1 H from position 1 of the phthalazine nucleus).

trans-N.N'-bis-[3-phenacyl]-biphthalazinilidene (XII)

Dibenzoyl-methyl-phthalazinium bromide, 1.3g (0.003 mole) is suspended in about 50 ml benzene. NEt_3, 1 ml (0.007 mole) (excess) is added. The solution becomes red at once. The solution is boiled for 3–4 hours. Afterwards the solution turns orange and is filtered while hot. On the filter remains a white product, m.p. = 250–251° ($NEt_3 \cdot HBr$). A small quantity of a colourless product also separates, m.p. = 297°.

On cooling, in solution a yellow compound separates. The solvent evaporates, the solid product recrystallizes from o.xylene. A bright-yellow compound is obtained, m.p. = = 263–264°. Yield, 44 % (0.33 g).

The same dimer may also be obtained in the following way:

Dibenzoyl-methyl-phthalazinium bromide, 1.5 g (0.003 mole) is suspended in about 50 ml acetonitrile. NEt_3, 1 ml 0.007 mole) is added. The solution turns red and is left for four days at room temperature. Meanwhile a crystalline orange product forms which is filtered and washed on filter with acetonitrile. An orange product is obtained, m.p. = 256–257°. After boiling in $CHCl_3$ it is converted into an amorphous compound, m.p. = 257°.

The dimer (XII) may also be obtained in the following way:

Ylid (IX), 1 g (cca 0.003 mole) is suspended in benzene or acetonitrile and is boiled for 6–7 hours. The solution becomes orange. It is filtered while hot. A colourless product remains on the filter, m.p. = 296–297°. From the solution, after removing the solvent, a yellow residue remains. It is resolved with methanol and filtered; the product recrystallizes from o.xylene, m.p. = 262°. Yield, 43 % (0.3 g).

The alcoholic solution evaporates on a water bath. A small quantity of water is added and the evaporation is continued. After the liquid was removed, while cooling, a white compound separates. $NaHCO_3$ is added (effervescence takes place) and it precipitates with HCl. Benzoic acid separates, m.p. = 122°

Analyses for $C_{32}H_{24}O_2N_4$: *Calcd.* : C, 77.41 ; H, 4.83 ; N, 11.29 ; *Found* ; C, 77.50 ; 76.94 ; H, 5.30 ; 5.02 ; N, 11.34 ; 11.23 %.

IR spectra: $\nu' = 3075\ cm^{-1}$, $2990\ cm^{-1}$, $2880\ cm^{-1}$, $1680\ cm^{-1}$, $1608\ cm^{-1}$, $1590\ cm^{-1}$, $1505\ cm^{-1}$, $1462\ cm^{-1}$, $1280\ cm^{-1}$, $1095\ cm^{-1}$, $860\ cm^{-1}$, $710\ cm^{-1}$.

NMR spectra: singlet $\delta = 5.42$ ppm (4 H of the CH_2 groups); centred multiplet $\delta = 7.28$ ppm (14 H aromatic); singlet $\delta = 7.67$ ppm (2 H position 4 of the phtlazine ring); centred multiplet $\delta = 8.1$ ppm (4 H aromatic from the phenacyl groups).

After the separation of the orange dimer (XII) on inactivating ylid *in situ* in acetonitrile, a small quantity of a yellow product separates from the solution, m.p. = 215–216°. Yield, 7 % (0.05 g). According to the NMR spectrum the compound thus obtained is a mixture of dimer (III) and dimer (XII) in a 2 : 1 ratio.

Analyses for $C_{32}H_{24}O_2N_4$: *Calcd.* : C, 77.41 ; H, 4.83 ; N, 11.29 ; *Found* : C, 76.64 ; H, 4.98 ; N, 11.31 %.

IR spectra: $\nu' = 3075\ cm^{-1}$, $2990\ cm^{-1}$, $2920\ cm^{-1}$, $2880\ cm^{-1}$, $1680\ cm^{-1}$, $1608\ cm^{-1}$, $1590\ cm^{-1}$, $1568\ cm^{-1}$, $1505 cm^{-1}$, $1462\ cm^{-1}$, $1280\ cm^{-1}$, $1095\ cm^{-1}$, $860\ cm^{-1}$, $710\ cm^{-1}$.

NMR spectra: doublet $\delta = 5.25$ ppm (J = 4.5 cps) (2 H from position a of the piperazine ring of the dimer III); singlet $\delta = 5.4$ ppm (4 H of the phenacyl groups dimer XII); doublet $\delta = 5.77$ ppm (J = 4.5 cps) (2 H from the position b of the piperazine nucleus dimer III); multiplet $\delta = 6.9-8.1$ ppm. According to the signals' integrales $\delta = 5.77$; $\delta = 5.4$; $\delta = 5.25$ ppm III : XII = 2. :1.

1-Benzoyl-1-phenacyl-1.2-dihydro-phthalazine (XIII).

A mixture of 1 g dimer (XII) and 1 ml freshly distilled benzoic aldehyde is heated on an oil-bath to 140–150° for about 1 hour. After cooling, the mixture is taken out with some methanol. Water is added and the solution is boiled till removal of the excess benzoic aldehyde. It is then filtered and a brown product obtained. After drying it disolves in methanol and filtered : a yellow insoluble product remains, m.p. = 258–259° (unreacted dimer). In the methanolic solution a beige product precipitates with water, m.p. = 110–111°. Yield, 8% (0.12 g).

Analyses for $C_{23}H_{18}O_2N_2$; *Calcd.* : N, 6.21 ; *Found* : N, 6.46%.

IR spectra : $\nu' = 3060$ cm^{-1}, 3020 cm^{-1}, 2920 cm^{-1}, 2840 cm^{-1}, 1670 cm^{-1}, 1597 cm^{-1}, 1483 cm^{-1}, 757 cm^{-1}, 695 cm^{-1}.

COMPTES RENDUS

DIETER NACHTIGALL, *Physikalische Grundlagen für Dosimetrie und Strahlenschutz* (Physical basis for roentgenometry and radioprotection), Karl Thiemig KG München (Thiemig Taschenbücher – Bd 24) XVI + p. 280.

The work is based on a didactic pattern with numbered and centralised definitions (46) with solved numeric examples (52), with tabled symbols, etc. the whole meant to systematize the fundamental knowlege of physics needed for roentgenometry and radioprotection.

The author is highly qualified to deal with this subject as a former research-worker of the Nuclear Center of Jülich (Western Germany), of the CERN (Geneva), as well as radioprotection professor, member of the West german radiobiological commission and specialist in the EURATOM Central Office of Nuclear Measurements, Geel (Belgium).

In the first chapter (ionizing radiations) the author summarizes, at an easy level, in 30 pages, the actual stage of knowledge on ionizing electromagnetic and corpuscular radiations, as well as on radioactivity. No highly specialised training is necessary to go over the material of this chapter.

Chapter 2 deals with the sources of ionizing radiations describing : cosmic radiations, natural radioactive substances, nuclear reactors and particles accelerators. No theoretical discussions as construction details are included, the lecture being therefore easier and more attractive.

In chapter 3, closing the cycle of general nuclear physical problems, we are acquainted with the interaction of ionizing radiations with the substance. The material is systematized according to a well known pattern : photon interaction, interaction of charged and uncharged particles, with special reference to the interaction with living tissues.

The interaction of very high energy particles is examined very competently owing to the authors experience when working with CERN.

Chapters 4, 5 and 6 are dedicated to roentgenometry, and the last one, 7, deals with shielding. The roentgenometric part is very clearly and completely examined from a theoretical point of view. This part includes a series of novelties not contained by other older treatises of roentgenometry. The discussions about the calculation of the doze given by the neutron flow are among these.

The shielding is also treated in an easily understandable way and is illustrated with many tables and graphs, which can be useful to design shields for laboratory use. Besides shielding the photons and neutrons, special attention is given to the shielding of the very energetic radiations, originated for instance in the accelerator of particles.

Dr. Nachtigall's work is very useful as didactic material for lectures on roentgenometry, and for those, in general, who are working in the nuclear field or in roentgenology. A rich bibliography accompanies each chapter for further study.

The book is useful and handy for reference, and highly recommendable for those who work in the domain of modern physics.

D. Hurmuzescu

The thermostable high polymers, Papers selected by J. GOLÉ, Technip, Paris, 1971, p. 150.

The book contains five papers on thermostable high polymers presented at the conference held in May 1970 at the National Institute of Applied Science of Lyon, selected by Professor J. Golé. These polymers are of high interest for several branches of industry and the book covers the whole subject from the theoretical as well as from the practical point of view.

G. de Gandemaris, director of a research department of the French Petroleum Institute deals chiefly in his paper with the synthesis of these polymers. The principles of this synthesis are based on the influence of physical and chemical factors on the thermal stability of any polymer and on the mechanical properties which a thermostable polymer must possess, with a special attention given to the cohesivness and rigidity of molecular chains as well as the adhesivness of the polymers to different kinds of surfaces. The synthesis of thermostable polymers is shown to depend on a few simple principles, notwithstanding the sometimes intricate reactions needed to obtain them. These principles help to avoid long any costly lab. research work and are therefore very useful for practical purpose.

The paper of B. Sillion, of the same Institut Français du Pétrole is the practical counter-part of the previous one, examining the thermostable polymers and their properties in so far as they are actually studied and applied. The three categories of polymers with high thermal stability are passed in review : the organo-metallic, the coordination polymers, and the organic ones. In the first category only the polymers of the carboran series are of some interest, but those which are really highly interesting for some of the latest branches of industry, owing to the best thermal and chemical stability, are the organic polymers. Of these a complete and detailed list is given.

P. Giuliani, in the third chapter of this book, deals with the different uses of the thermostable polymers in spatial and aeronautical industry and their future in this domain. A great importance is given to the adhesivity of the polymers and to very resisting material obtained by different layers in "sandwich". Supersonic planes and cosmic vehicles are equipped with this sort of polymeric products, resisting to very high temperatures.

J. Corbière, research worker of Rhodiaceta, shows the different uses of thermostable polymers in the textile industry in a very actual and practical way, and A. Mallet, of Rhone-Poulenc, in the fifth, and last chapter of the book gives a very interesting example of the possibilities of thermostable polymers in the chemical industry.

The whole collection of papers which we owe to Professor Golé is of a high interest for theoretical, didactical and practical purposes and should be read with great interest.

D. Hurmuzescu

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

I. ZUGRĂVESCU et L. STOICESCU-CRIVETZ, **Polimeri heterociclici** (Polymères hétérocycliques), 1971, 190 p., 9,50 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 30 lei.

I.P.I. c. 2823

43 426

Lei 25.—

F1103

09

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

REFERÁLVA

TOME 16
No 12
Décembre 1971

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. 16, *12*, 1801–1966 (1971)

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

I. G. MURGULESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; Pr G. OSTROGOVICH, MARGARETA AVRAM, F. BADEA, I. D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à Întreprinderea de comerț exterior — LIBRI, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roșie, Bucarest, Roumanie

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 16, N° 12 Décembre 1971

Page

G. COSTEANU et CORNELIA MATEESCU, L'influence du solvant sur la vitesse de réaction. L'hydrolyse alcaline du propionate et du butyrate de *n*-butyle dans le solvant mixte eau – dioxanne . . . . 1803—1809

RODICA GRECU and D. LUPU, Infrared spectra of some trinuclear mixed valence iron (II, III, III) acetates . . . . 1811—1817

O. RADOVICI and M. E. MACOVSCHI, Hydrogen overvoltage on thin evaporated metal films. III. Silver films . . . . 1819—1824

MARIANA DOBRESCU, A perturbation treatment of molecular complexes. I. General theory . . . . 1825—1839

MARIANA DOBRESCU, A perturbation treatment of molecular complexes. II. Halogen-aromatic hydrocarbon complexes . . . . 1841—1847

T. GOINA, LUCIA BOCANICIU and MARIA OLARIU, Determination of formation constants and the thermodynamic functions of the aluminium ion chelates with chromotropic acid . . . . 1849—1854 R

D. NEGOIU and ANGELA KRIZA, The reactions of ethoxytitanium chlorides with monomethanolamine . . . . 1855—1860

D. COSTACHE and S. SASU, Kinetic measurement of vanadium traces. II. Determinations with indigocarmine . . . . 1861—1865 R

V. ARMEANU and ILEANA NICULESCU, The annular colorimetry of some ferrous alloys . . . . 1867—1870

M. STERESCU, VIORICA PELLONI, VERONICA VOINOV, A. CRISTEA et MARIA IULIAN, Étude cinétique de l'estérification du 1-(β-hydroxyéthyl)-2-méthyl-5-nitroimidazole (Flagyl) avec l'acide formique . . . . 1871—1875

M. STRUL and I. ZUGRĂVESCU, Heterocyclic polymers. II. Poly-4-vinylene-6-arylenevinylene-pyrimidines . . . . 1877—1884

A. POPESCU, A. SZABO und D. ARNOLD, Mössbauerspektrometrische Untersuchungen an Mischoxidkatalysatoren . . . . 1885—1891

GEORGETA CSOMONTANYI, MAGDALENA BALMEZ et MARIȚA NETTA, Étude de la déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène . . . . 1893—1900 R

I. ANGHELACHE, D. SĂNDULESCU and V. VÂNTU, Hydrogen transfer reactions between hydrocarbons and free radicals. I. Kinetic study of hydrogen transfer reactions between alkylbenzenes or olefinic hydrocarbons and the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl free radical . . . . 1901—1917

M. IOVU and NADIA NICOLAU, Aromatic bis-ethers. II. Condensation of sodium nitrophenoxides with dichloromethylated derivatives . . . . 1919—1924 R

Rev. Roumaine Chim. 16, *12*, 1801–1966 (1971)

DINU ZĂVOIANU et EUGÉNIE CAVADIA, Recherches sur l'hydrolyse alcaline des amides. L'hydrolyse alcaline de quelques amides *alpha*, *bêta* non saturés dérivés du phénylacétamide . . . . 1925—1928

B. POPA, VIRGINIA ISCRULESCU et ST. KOVACS, Détermination de la stabilité des huiles additionnées de bisulfure de molybdène . . . . . . 1929—1933

IOANA ZAMFIR and C. CHIOTAN, On the ^{35}S labelling of the methionine by biosynthesis . . . . 1935—1941

COMPTES RENDUS . . . . 1943—1947

Index des Auteurs . . . . 1949—1960

Index des Sujets . . . . 1960—1965

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1803–1809 (1971)

L'INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA VITESSE DE RÉACTION

L'HYDROLYSE ALCALINE DU PROPIONATE ET DU BUTYRATE DE *n*-BUTYLE DANS LE SOLVANT MIXTE EAU – DIOXANNE

G. COSTEANU et CORNELIA MATEESCU

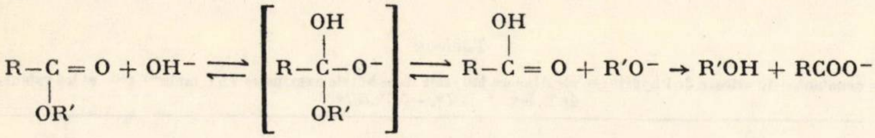
Laboratoire de Chimie-Physique, Institut Polytechnique, Bucarest, 132, Calea Griviţei

Reçu le 25 février 1971

Les auteurs ont étudié l'hydrolyse alcaline du propionate et du butyrate de *n*-butyle dans le solvant mixte, eau-dioxanne à 20, 30, 40 et 50°. Les résultats obtenus sont mis en corrélation avec la constante diélectrique du solvant mixte. On attribue la variation de la constante de vitesse de la réaction en fonction de la teneur en dioxanne du solvant au phénomène de solvatation.

On sait que le solvant a une grande influence sur la vitesse de réaction. Cela nous a amené à étudier l'hydrolyse alcaline du propionate et du butyrate de *n*-butyle dans le solvant mixte eau-dioxanne. L'hydrolyse de l'acétate de *n*-butyle a déjà été publiée.[1] Les autres esters butyliques des acides à $n-1$ et $n+3$ atomes de carbone, dans la série étudiée par nous, ne pouvaient faire l'objet de ce travail, puisque le formiate de *n*-butyle s'hydrolyse très vite et le valérianate de *n*-butyle est très peu soluble dans le solvant mixte eau-dioxanne.

Le mécanisme que l'on admet pour l'hydrolyse alcaline des esters est le suivant [2–5] :



$$\underset{\displaystyle OR'}{R-\overset{}{C}}=O + OH^- \rightleftarrows \left[R-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle OR'}{C}}-O^- \right] \rightleftarrows R-\overset{\displaystyle OH}{C}=O + R'O^- \rightarrow R'OH + RCOO^-$$

---

[1] G. Costeanu, O. Landauer et C. Mateescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 27 (1970).

[2] C. K. Ingold, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1969, p. 1131, IIe édit 1969/70.

[3] A. A. Frost et R. G. Pearson, «Kinetics and Mechanism», Wiley. New York, 1961, p. 318.

[4] M. L. Bender, *Chem. Rev.*, **60**, 53 (1960).

[5] E. S. Amis, «Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms», Academic Press, New York and London, 1966, p. 64.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons étudié l'hydrolyse alcaline du propionate et du butyrate de *n*-butyle à 20, 30, 40 et 50°. La méthode expérimentale a été décrite dans un autre travail [1]. La concentration initiale des esters, déterminée par hydrolyse totale, était approximativement de 0,01 M, et celle de l'hydroxyde de sodium, constante à toutes les déterminations, était de 0,015 N./P_f propionate $= 145,5° \pm 0,1°C$ et $n_D^{20} = 1,3987 \pm 2.10^{-4}$ P_f butyrate $= 165,7 \pm 0,1°C$ et $n_D^{20} = 1,4048 \pm 2.10^{-4}$/.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les constantes de vitesse de l'hydrolyse, calculées au moyen de l'équation cinétique des réactions du second ordre, pour différents mélanges eau-dioxanne, sont réunies dans les tableaux 1 et 2, et on a représenté aussi graphiquement leurs variations avec la concentration du solvant mixte — figure 1 et figure 2.

Sur les deux tableaux figurent aussi les énergies d'activation (*E*), les facteurs préexponentiels (*A*), les enthalpies d'activation (ΔH^*), les entropies d'activation (ΔS^*) et les enthalpies libres d'activation (ΔG^*). A cause de la faible solubilité du butyrate de *n*-butyle dans le mélange eau-dioxanne nous avons étudié l'hydrolyse de cet ester dans des mélanges contenant plus de 40% en poids de dioxanne.

Tableau 1

Les constantes de vitesse de l'hydrolyse alcaline du propionate de *n*-butyle exprimées en 1 mole^{-1} s^{-1} et les valeurs de *E*, log A, ΔH^*, ΔS^* et ΔG^*

% g Dioxanne	$10^2 k$ 20 °C	$10^2 k$ 30°C	$10^2 k$ 40°C	$10^2 k$ 50°C	*E* *k*/calmole	log *A*	$-\Delta S^*$ u.e.	ΔH^* *k*cal/mole	ΔG^* *k*cal/mole
15,33	3,20	5,80	10,00	17,40	13,11	8,2186	25,49	12,52	20,11
25,32	2,56	4,78	8,60	15,61	12,12	7,4281	29,11	11,53	20,20
35,18	2,20	4,08	7,71	13,02	11,21	6,6963	32,46	10,62	20,29
45,00	2,07	3,79	6,45	11,20	10,41	6,0851	32,26	9,82	20,33
54,79	1,59	3,04	9,55	9,48	10,18	5,8263	36,44	9,59	20,45
64,63	1,39	2,63	4,80	8,40	11,35	6,6043	32,88	10,76	20,55
74,57	1,26	2,35	4,28	7,52	11,42	6,6053	32,88	10,83	10,62

Tableau 2

Les constantes de vitesse de l'hydrloyse alcaline du butyrate de *n*-butyle exprimées en l. mole^{-1} s^{-1} et les valeurs de E, log, *A*, ΔH^*, $-\Delta S^*$, ΔG^*

% g Dioxanne	$10^2 k$ 20°C	$10^2 k$ 30°C	$10^2 k$ 40°C	$10^2 k$ 50°C	*E* *k*cal/mole	log *A*	$-\Delta S^*$ u.e.	ΔH^* *k*cal/mole	ΔG^* *k*cal/mole
40,08	1,43	2,80	4,78	8,90	11,55	6,7802	32,08	10,96	20,52
45,00	1,40	2,60	4,50	7,70	10,64	6,0001	36,04	10,05	20,55
54,79	1,35	2,28	4,00	6,30	10,10	5,6025	37,27	9,51	20,61
64,63	1,06	1,81	3,10	5,10	9,98	5,4526	38,15	9,38	20,75
74,57	0,89	1,60	2,90	4,60	10,98	6,1005	38,08	10,39	20,84

Par la suite nous avons comparé les résultats expérimentaux de la réaction d'hydrolyse alcaline de l'acétate, du propionate et du butyrate de *n*-butyle dans le solvant eau-dioxanne.

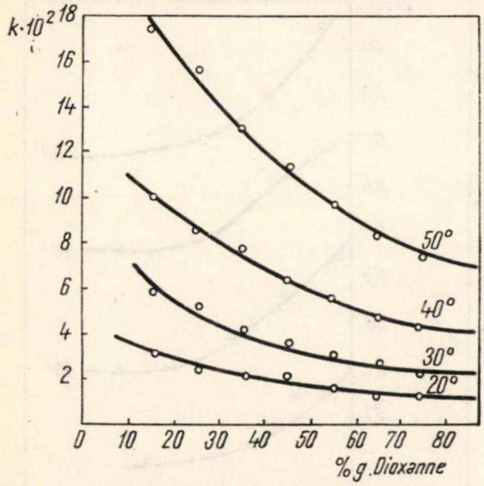


Fig. 1. — Variation de la constante de vitesse d'hydrolyse du propionate de *n*-bu tyle en fonction de la teneur en dioxanne du solvant mixte.

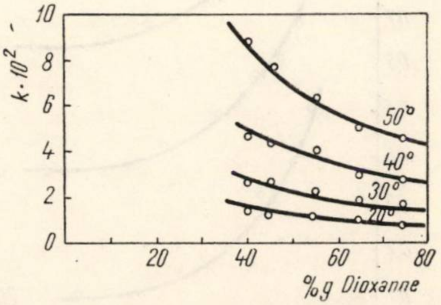


Fig. 2. — Variation de la constante de vitesse d'hydrolyse du butyrate de *n*-butyle en fonction de la teneur en dioxanne du solvant mixte.

Nous avons remarqué que les valeurs des constantes de vitesse d'hydrolyse diminuent de l'acétate au butyrate de *n*-butyle, donc l'influence du solvant diminue dans le même sens.

On a constaté également des différences sensibles entre les constantes de vitesse d'hydrolyse des trois esters à différentes températures et à la même concentration du solvant mixte.

Nous avons attribué les variations des constantes de vitesse (Δk) au phénomène de solvatation, dont l'influence doit être différente pour chaque ester.

Les variations de la constante de vitesse, à la température de 50°, tendent vers une valeur approchée pour les trois esters ; ceci prouverait que le phénomène de solvatation diminue avec la température et tend à s'annuler (tableau 3).

Tableau 3

Les différences entre les constantes de vitesse (Δk) et les rapports de ces différences, pour les trois esters étudiés dans le solvant mixte eau-dioxanne contenant 40–70% dioxanne, aux températures mentionnées. Ces différences ont été calculées par interpolation sur les figures 1 et 2

t°C	Δk acétate	Δk propionate	Δk butyrate	$\Delta k_a/\Delta k_b$	$\Delta k_a/\Delta k_p$	$\Delta k_p/\Delta k_b$
20	1,85	0,75	0,50	3,70	2,47	1,50
30	2,75	1,30	1,10	2,50	2,12	1,18
40	3,10	2,60	1,90	1,63	1,19	1,37
50	4,70	4,50	4,30	1,09	1,05	1,05

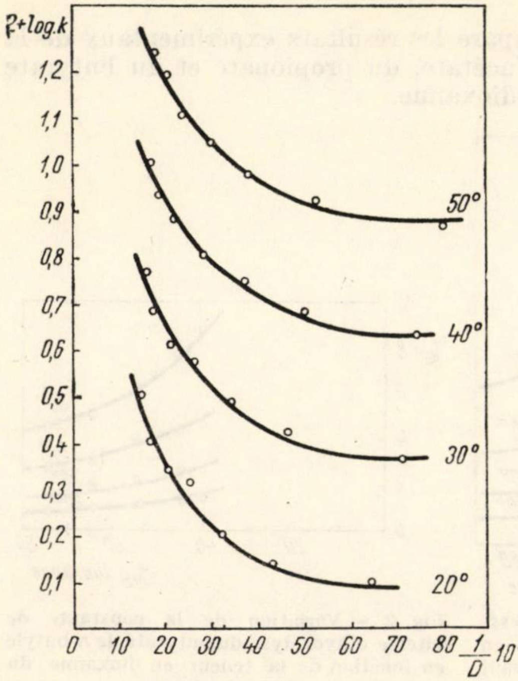


Fig. 3. — Variation de log k du propionate de n-butyle en fonction de $\frac{1}{D}$.

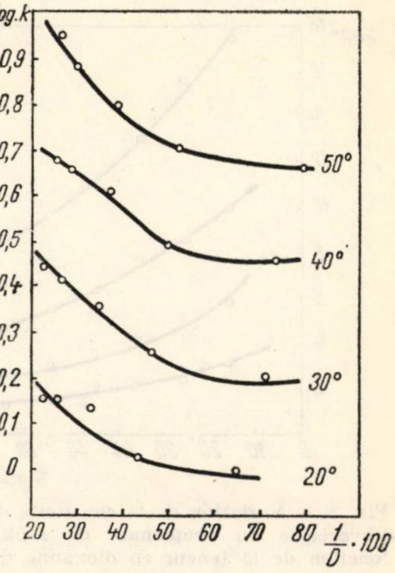


Fig. 4. — Variation de log k du butyrate de n-butyle en fonction de $\frac{1}{D}$.

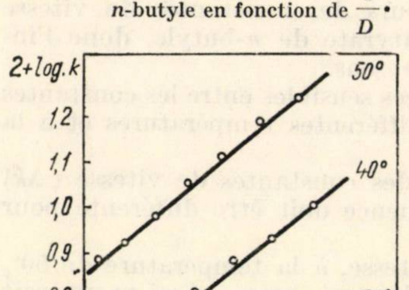


Fig. 5. — Variation de log k du propionate de n-butyle en fonction de D.

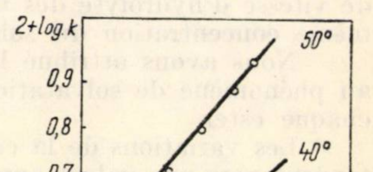


Fig. 6. — Variation de log k du butyrate de n-butyle en fonction de D.

Il semblerait donc qu'aux températures plus élevées, le phénomène de solvatation étant négligeable, les variations des constantes de vitesse peuvent être attribuées uniquement aux moments dipolaires des molécules.

En effet, les valeurs de Δk varient dans le sens $\Delta k_a > \Delta k_p > \Delta k_b$ de même que les moments dipolaires des molécules des trois esters.

Les réactions étudiées par nous étant du type ion — molécule dipolaire, l'influence du facteur électrostatique sur la vitesse de réaction est exprimée par la relation d'Amis [5] :

$$\ln k_D = \ln k_{D\infty} + \frac{NZ_A e \mu}{DRT\, r^*}, \text{ où } k_{D\infty}$$

est la constante de vitesse pour $D = \infty$: μ est le moment dipolaire de la molécule de l'ester et r^* la distance entre l'ion et la molécule dans le complexe activé.

En représentant le log k en fonction de $\frac{1}{D}$, on voit que, la relation d'Amis est pratiquement vérifiée seulement dans le domaine des grandes constantes diélectriques (fig. 3 et fig. 4).

On obtient par contre une droite pour tous les mélanges eau—dioxanne, utilisés par nous, en représentant le log k en fonction de D.

Ceci a été signalé aussi dans d'autres cas [6–8] (fig. 5 et fig. 6).

Nous avons remarqué que l'énergie d'activation des trois esters varie avec la teneur en dioxanne du solvant mixte et passe par un minimum caractéristique pour chaque ester (fig. 7).

D'autre part, en représentant graphiquement la variation de log A en fonction de E on obtient pour chaque ester deux droites dont le point de rencontre correspond au minimum de l'énergie d'activation. Les pentes de ces droites sont respectivement 0,77 pour le solvant riche en eau, et 0,60 pour le solvant riche en dioxanne (fig. 8).

Nous admettons qu'à la concentration du minimum de l'énergie d'activation la solvatation du complexe activé doit être plus élevée que celle des molécules des réactants.

La variation de ΔH^* en fonction de ΔS^*, observée dans d'autres cas [9,10,11] est valable aussi pour les esters étudiés par nous, on a donc :

$$T\Delta S^* = \alpha \Delta H^* + \beta$$

---

[6] E. Tommila et S. Maltamo, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1152 (1954).

[7] E. J. Quinlan et E. S. Amis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4187 (1955).

[8] E. Tommila, *Ann. Acad. Sci. Fennicae A*, **59**, 8 (1942).

[9] K. J. Laidler, «Chemical Kinetics», Mc. Graw-Hill, 1950, p. 120.

[10] E. Tommila et S. Hietalo, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 257 (1954).

[11] E. tommila, A. Koivisto, J. P. Lyyro, K. Antall et S. Heinco, *Ann. Acad. Sci. Fennicae A. II.*, **47**,3 (1952).

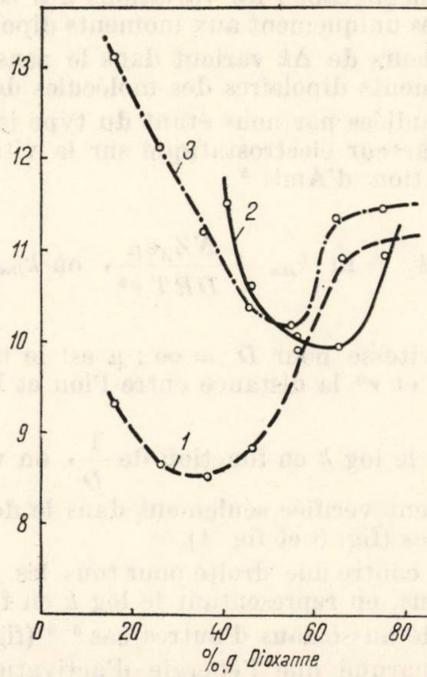


Fig. 7. — Variation de l'énergie d'activation de l'hydrolyse alcaline de l'acétate, du propionate et du butyrate de *n*-butyle.

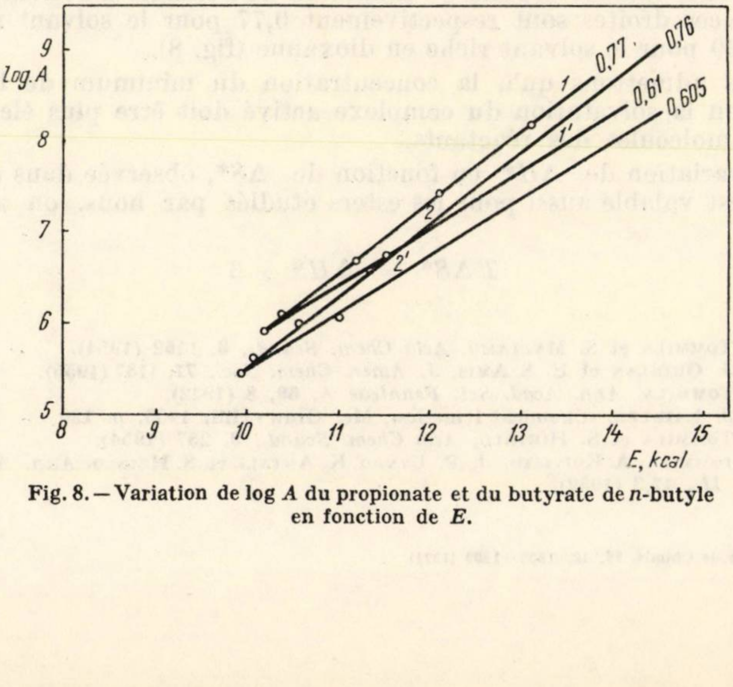


Fig. 8. — Variation de log *A* du propionate et du butyrate de *n*-butyle en fonction de *E*.

$T\,\Delta\,S^*$ varie linéairement en fonction de ΔH^* d'un côté et de l'autre du minimum de l'énergie d'activation (fig. 9).

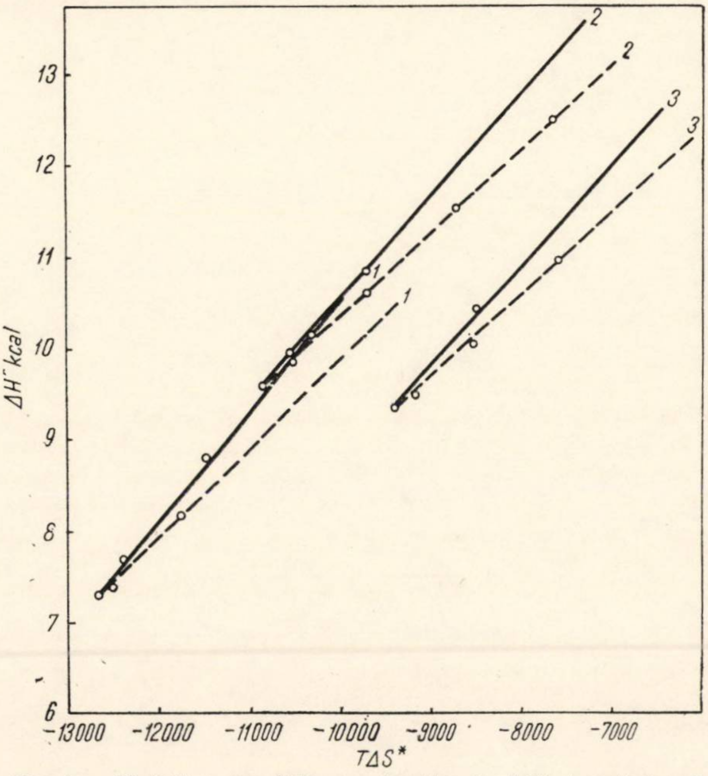


Fig. 9. — Variation de ΔH^* en fonction de ΔS^*. 1 acétate, 2 propionate, 3 butyrate.

A l'aide de ce graphique nous avons calculé les pentes des droites de deux côtés du minimum et nous avons trouvé α égale à 0,74 pour le domaine du solvant riche en eau, et à 1,16 pour le solvant riche en dioxanne.

Les valeurs de α calculées par nous sont en très bon accord avec celles trouvées dans la littérature pour d'autres esters.[11]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1811–1817 (1971)

INFRARED SPECTRA OF SOME TRINUCLEAR MIXED VALENCE IRON (II, III, III) ACETATES

RODICA GRECU and D. LUPU
Institute of Chemistry, str. Donath 65–103, Cluj, Romania

Received May 3, 1971

In view of existing evidences that the molecular symmetry of trinuclear mixed valence iron (II, III, III) acetates is modified by lowering the temperature, we investigated the effects of such changes on the IR spectra (400–4000 cm^{-1}) of the above mentioned compounds at +25° and −185°. Correlation of these spectra with those of trinuclear Fe(III) and Cr(III) acetates was attempted.

X-ray studies[1,2] on basic trinuclear acetates of Cr(III) and Fe(III) proved the existence of the skeleton $[(MH_2O)_3O\ (CH_3COO)_6]^+$ (M = Cr (III) or Fe(III)), containing a common oxygen atom at the centre of an equilateral triangle with transition-metal ions at the apices and six bridging acetates. The *trans*-positions of the common oxygen are occupied by water molecules but these may be replaced by other ligands such as pyridine and ammonia.

The vibrational spectra of a number of trinuclear complexes containing a common oxygen or nitrogen atom have been studied by Griffith and Cleare. [3,4]

Some properties [5] of a mixed valence Fe(II, III, III) acetate suggested the similarity of its structure with that of the above mentioned trinuclear complexes and on this basis it may be formulated as $[Fe^{II}\ Fe_2^{III}\ O\ (CH_3COO)_6\ (H_2O)_3].2H_2O$. Moreover, Mössbauer spectra [6] prove that the iron ions are equivalent at room temperature, the electron being completely delocalized, while at liquid nitrogen temperature there are distinct Fe(II) and Fe(III) ions; the compound would be thus of the class III A at room temperature and of the class II at low temperatures, according to the classification given by Robin and Day. [7] The same is the case with the mixed valence compound where the water is replaced by pyridine.

[1] B. N. Figgis and G. B. Robertson, *Nature*, **205**, 694 (1965).

[2] K. Anzenhofer and J. J. de Boer, *Rec. Trav. chim.*, **88**, 286 (1969).

[3] W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2270.

[4] M. J. Cleare and W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1117.

[5] D. Lupu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 417(1970).

[6] D. Lupu, G. Filoti, M. Morariu and D. Ţarină, to be published.

[7] M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 245 (1967).

In this work we attempted to correlate the IR spectra of these mixed valence compounds with that of some trinuclear Fe (III) and Cr(III) acetates.

EXPERIMENTAL

The following complexes were prepared according to the literature :

I $[Cr_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl.6H_2O$[8]

II $[Cr_3O(CH_3COO)_6(NH_3)_3]Cl.4H_2O$[9]

III $[Cr_3O(CH_3COO)_6(py)_3]NO_3.6H_2O$[10]

IV $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl.2H_2O$[11]

V $[Fe_3O(CH_2ClCOO)_6(H_2O)_3]NO_3.2H_2O$[12]

VI $[Fe_3O(CCl_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3.H_2O$[12]

VII $[Fe^{II}Fe_2^{III}O(CH_3COO)_6(H_2O)_3].2H_2O$[13]

VIII $[Fe^{II}Fe_2^{III}O(CH_3COO)_6(py)_3]0.5py$[14]

where py = pyridine.

Infrared spectra (400—4000 cm^{-1}) were recorded on a Carl Zeiss Jena UR 10 Spectrophotometer in KBr disks. At low temperatures, a variable temperature cell VLT-2 adapted for solid samples was used ; the spectra were recorded only at $-185°$.

RESULTS AND DISCUSSION

The bands to be found in the spectra of the compounds under study in the range 400—1800 cm^{-1} and their assignments are reported in table 1.

At frequencies higher than 1800 cm^{-1}, bands due to following stretching modes have been observed : C—H from acetate and pyridine (2800—3100 cm^{-1}), N—H from ammonia (3280, 3360 cm^{-1}) and O—H from water (3200—3700 cm^{-1}).

In our assignments we used the proper vibrational modes of the ligands as given in the literature for acetate,[15–18] monochloroacetate,[18,19]

---

[8] R. F. Weinland and P. Dinkelacker, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 3010 (1909).
[9] R. F. Weinland and E. Buttner, *Z. anorg. Chem.*, **75**, 293 (1912).
[10] R. F. Weinland and E. Gussman, *Z. anorg. Chem.*, **67**, 167 (1910).
[11] A. Earnshaw, B. N. Figgis and J. Lewis, *J. Chem. Soc. A.*, **1966**, 1656.
[12] J. F. Duncan, C. R. Kanekar and K. F. Mok, *J. Chem. Soc. A.*, **1969**, 480.
[13] A. Chrétien and E. Lous, *Bull. Soc. chim. France*, **11**, 446 (1944).
[14] D. Lupu and R. Ripan, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 43(1971).
[15] L. H. Jones and E. McLaren, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1796 (1954).
[16] K. J. Wilmshurst, *J. Chem. Phys*, **23**, 2463 (1955).
[17] K. Itoh and H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, **34**, 170 (1956).
[18] E. Spinner, *J. Chem. Soc.*, 1964, 4217.
[19] A. V.R. Warrier and P. S. Narayanan, *Spectrochim. Acta*, **23 A**, 1061 (1967).

Table 1

Vibrational spectra of some trinuclear acetates of Fe and Cr in the range 400–1800 cm^{-1}

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Compound Vibrational mode
659s	656s	650s	526w,b	522m,sh	515m	529w	533w	asym. stretch. M_3O
650s,sh			600s,sh	602m	593m	565m		asym. stretch. $(M-H_2O)_3$
438s	426s	453s	—	—	—	—	—	stretch. $M-O_{acetate}$
409m	410m	412m	—	—	—	—	—	stretch. $M-O_{acetate}$ or ring def.
1612vs	1606vs	1620vs$^{a)}$	1595vs	1622vs	1662vs	1587vs	1606vs$^{a)}$	asym. stretch. CO_2
1428s,sh	1416s,sh	1426s,sh	1423s,sh	1410vs	1389vs 1397vs	1412vs	1413vs	sym. stretch. CO_2
959w	958w	960w	952w	956m	978m	943w	942w	stretch. C–C
673s	672s	669s	658s	684m	—	659s	652s	bend. i.p. CO_2
619m	617s	620s	612s	575m	—	615m	612m	bend. i.p. CO_2
1352m	1354m	1359s	1354s		477s	1348s	1340s	sym. bend. CH_3(or CCl_3)
1452vs	1433s,sh	1453vs$^{a)}$	1444vs		—	1428vs	1428s,sh	asym. bend, CH_3 (or CCl_3)
1460vs	1453vs	—	1460s,sh		—	1443s,sh	1442s,sh^{a}	asym. bend. CH_3 (or CCl_3)
1044 m	1040m	1045m	1035m		—	1036m	1044s	rock. CH_3(or CCl_3)
—	—	—	1046m		—	1050m	—	rock. CH_3 (or CCl_3)
				802s				stretch. C–Cl
				935m				rock. CH_2
				1185w				twist. CH_2
				1267vs				wagg. CH_2
				1440vs				bend. CH_2
				505m				rock. CH_2

					685vs			sym. stretch. CCl_3
					839s 860vs			asym. stretch. CCl_3
					753s			asym. strecth. CCl_3
							525w	stretch. Fe—N
	1247s							sym. bend. NH_3
	1597vs 1620sh							asym. bend. NH_3
		429m					427m	pyridine bands
		642s					642m,sh	
		693m					686m	
		702m					692m	
		768m					756m	
		1016m					1016s	
		1067m					1076m	
		1155w					1153m	
		1216m					1225s	
		—					1489m	
		835w		840w				bend. o.p. NO_3^-
		1384vs		1385vs	1394vs			asym. stretch. NO_3^-
				1045w	1043w			sym. stretch. NO_3^-
					1308s	715w	715w	?

---

a) These bands are superposed over strong pyridine bands.

trichloroacetate[18] ions and took also into account the range in which M—O stretching frequency may appear for chromium and iron.

As Nakamoto[20] pointed out, the symmetric and asymmetric CO_2 stretching frequencies of bridging carboxylic group are shifted in the same direction by changing the metal ion. Our data are in agreement with this statement, since we found that these frequencies are increasing in the series : Fe(II, III, III)<Fe(III)<Cr(III) for acetates. The maximum of the symmetric CO_2 stretching frequency is rather uncertain owing to the presence in this region of the strong CH_3 bending bands.

The structural data show that the configuration of the acetate groups does not change by co-ordination and in the spectra of these compounds we observe the acetate ion bands only slightly shifted (up to $\sim$ 40 cm^{-1}) though by taking into account the symmetry of the entire trinuclear complex, the acetate groups would be expected to exhibit more bands. Concerning the intensity of the bands, it is to be noted that the intensity of the C—C stretching band decreases by co-ordination, whereas that of the symmetric CH_3 bending band increases and the two CH_3 rocking bands are distinct only in some of the complexes, fact which may be due to the vicinity of the methyl groups.

The band at 460 cm^{-1} in the spectrum of the free acetate assigned to CO_2 out-of-plane bending vibration, does not appear in these compounds, most probably owing to the ring formation.

Though the X-ray studies show that the perchlorate ion retains its regular tetrahedral configuration,[2] this might not be true in the case of nitrate as outer anion. In the NO_3^- containing complexes reported here, one more band appears at $\sim$ 1050 cm^{-1} (not observed in the compound III due to the stronger CH_3 rocking band at 1045 cm^{-1}), which can be only Raman active in the symmetric nitrate ion.

The symmetry of complex cation has been determined [2] only for $[Fe_3O\ (CH_3COO)_6\ ]ClO_4$ as being essentially a C_{3h} one, but in fact, the $[(X-M)_3O]$ group (where $X = H_2O$, NH_3, py) has a D_{3h} symmetry. In this case, as Griffith [3] showed, there are six, IR active proper vibrations for this group : asymmetric M_3O stretching (E′), asymmetric $(M-X)_3$ stretching (E′), asymmetric M_3O bending (E′), (M—X) wagging (E′), (M—X) wagging (A_2'') and out of plane M_3O bending (A_2''). Of these, only the stretching vibration modes occur at frequencies higher than 400 cm^{-1} and Griffith [3] assigns the bands observed at 620 cm^{-1} in the complex I and at 588 cm^{-1} in the complex IV to $\nu_{as}\ M_3O$.

For many compounds containing six co-ordinated Fe(III) and Cr(III) ions, the bands observed in the range 400—700 cm^{-1} have been assigned[21-25] to metal-oxygen stretching vibrations. However it must be mentioned that in many cases they were found to be not pure vibrations, but mixed with other vibrations appearing in this range of frequencies.

---

[20] K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York, London, 1963, p. 198.

[21] K. Nakamoto, P. J. McCarthy, A. Ruby and E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1066 (1961).

[22] J. Fujita, A. E. Martell and K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, **36**, 324 (1962).

[23] D. A. Brown, D. Cunningham and W. K. Glass, *Spectrochim. Acta*, **24 A**, 965 (1968).

[24] P. Tarte, *Silicates Industriels*, **28**, 345 (1963).

[25] R. D. Waldron, *Phys. Rev.*, **99**, 1727 (1955).

CHROMIUM(III) COMPLEXES

For all three complexes, apart from the ligand bands, a band is observed at approximately the same frequency, which we tentatively assign to $\nu_{as}Cr_3O$. This band appears at 659, 656 and 650 cm^{-1} for $X = H_2O$, NH_3 and py respectively. This small shift could be explained on account of the trans-effect which by decreasing in the series py $> NH_3 > H_2O$ makes the $Cr-O$ bond with the common oxygen to be a little more weakened to the left hand side of the series.

Since the shoulder at 650 cm^{-1} is found only for $X = H_2O$ we assign it to $\nu_{as}(Cr-H_2O)_3$.

The two bands, one at about 410 cm^{-1} and the other at 426—453 cm^{-1}, occurring in all complexes, might be due to the $Cr-O$ stretching vibration with the carboxylic oxygen, because they are in the expected range for $Cr(III)-O$ bonds. There is also the possibility to assign the band at 410 cm^{-1} to the deformation of the ring formed by the bridging acetate bound to chromium ions.

IRON(III) COMPLEXES

Jörgensen and Orgel[26] showed that in this type of transition metal polynuclear compounds the rather strong π bond between the metal and the p_z orbital of the common oxygen makes possible the formation of very stable trinuclear complexes, sometimes containing transition-metal ions in different oxidation states. Since the band at 530 cm^{-1}, appearing in all Fe(III) complexes, is also present in the spectra of the mixed valence iron compounds, we assign it to $\nu_{as}Fe_3O$.

In mono- and trichloroacetate ions, the deformation CO_2 vibration mode appears at rather different frequencies as compared to the acetate ion. The shoulder at 600 cm^{-1} broadening the band at 612 cm^{-1} of the CO_2 bending vibration in complex IV, which appears as a distinct band in the compounds V and VI at 602 cm^{-1} and 593 cm^{-1} respectively, we assign to $\nu_{as}(Fe-H_2O)_3$.

The small shift in the position of $\nu_{as}Fe_3O$ could be explained as follows: the lower the pK_a value of the carboxylic acid the larger the effective charge on the metal ion,[27] thus the trichloroacetate (the lowest pK_a) would lead to a greater repulsion between the iron ions and indeed the ν_{as} Fe_3O is observed at the lowest frequency for the complex VI. These shifts are however small, probably owing to the relatively high stability of the M_3O group. It is to be noted that the band assigned to $\nu_{as}(Fe-H_2O)_3$ is shifted also in the same way for these three compounds.

The low temperature spectrum, recorded only for the compound IV does not differ significantly only as regards the increased intensity of the $\nu_{as}Fe_3O$ band (526 cm^{-1}) which becomes sharp.

---

[26] C. K. Jörgensen and L. E. Orgel, *Mol. Phys.*, **4**, 215 (1961).

[27] J. Lewis, *Pure Appl., Chem.*, **10**, 11 (1965).

MIXED VALENCE IRON(II, III, III) COMPLEXES

As shown by Mössbauer studies[6] the compounds VII and VIII would be of mixed valence class III A at room temperature (D_{3h} symmetry for the skeleton) and of the class II at low temperatures (C_{2v} symmetry).

For the stretching vibrations of the $[(X-M)_3O]$ group, by changing the symmetry from D_{3h} to C_{2v}, instead of the $\nu_s M_3O$ and $\nu_{as} M_3O$ (from which only the last is IR active) three IR active vibrations would result : $\nu(Fe^{II}-O)$, $\nu_s Fe_2^{III}O$ and $\nu_{as} Fe_2^{III}O$, the same being also true for the $(Fe-H_2O)_3$ stretching vibrations.

Since metal-ligand stretching frequencies are strongly dependent on the ion charge, in the mixed valence compounds where the weak-interaction condition holds (class II), we would expect to observe[28] metal-ligand bands at their normal frequencies as obtained in single-oxidation state compounds.

At room temperature, in the spectra of both mixed valence compounds there is a weak band at 529 cm^{-1} and 533 cm^{-1} for the compound VII and VIII respectively, which we assign to $\nu_{as} Fe_3O$. The band at 565 cm^{-1} which appears only in the water containing compound has been assigned, in consequence, to $\nu_{as}(Fe-H_2O)_3$. A comparison between these mixed valence compounds suggests that the band at 525 cm^{-1} in the compound VIII could be related to the Fe—N band which has been found by some authors [29] in the range 514—560 cm^{-1} for the pyridine containing compounds of Fe(II).

Although at low temperature more bands would be expected to appear as a result of lowering in symmetry, only one additional weak band is observed, in the water containing compound, at 473 cm^{-1} which most probably could be due to $\nu(Fe^{II}-H_2O)$ because it does not appear when $X = py$. Concerning the bands assigned to $\nu_{as} M_3O$ at room temperature, they appear only slightly shifted at 533 cm^{-1} and 538 cm^{-1} for $X = H_2O$ and py respectively, at low temperature their intensity being markedly increased. For a C_{2v} symmetry they would represent the $\nu_{as} Fe_2^{III}O$ vibration, $\nu_s Fe_2^{III}O$ being probably below 400 cm^{-1}. Also, the band assigned to $\nu_{as}(Fe-H_2O)_3$ is shifted to 570 cm^{-1} at low temperature, representing now $\nu_{as}(Fe^{III}-H_2O)_2$.

A comparison between Mössbauer and electronic spectra of these mixed valence compounds shows that the electron transfer is achieved predominantly via the non-radiative transfer, pointing out a very rapid variation of the thermal electron transfer rate. Thus the average lifetime of the exchange between the two iron species increases with the decreasing temperature, making possible the appearance of the IR bands characteristic of each of the single-oxidation state of the iron ions. Nevertheless IR spectra in the range studied here do not offer much evidences for the modification of the symmetry by lowering the temperature, except the appearance of the band at 473 cm^{-1} in the compound VII. The study of IR and Raman spectra below 400 cm^{-1} would be very useful for clear evidences of changing in symmetry, since most of the skeleton bands appear in this range.

[28] N. S. Hush, *Progr. Inorg. Chem.*, **8**, 391 (1967).

[29] C. Matsumoto, Y. Yamano and K. Shinra, *Nippon Kagaku Zasshi*, **89**, 44(1968); *Chem. Abstr.*, **69**, 47800 a (1968).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1811—1817 (1971)

MIXED VALENCE IRON(II, III) COMPLEXES

As shown by Mössbauer studies[illegible] the compounds VII and VIII would be of mixed valence class III A at room temperature (D_{3h} symmetry for the skeleton) and of the class II at low temperatures (C_{2v} symmetry).

For the stretching vibrations of the $(\mu_3\text{-O})\text{M}_3$ group, by changing the symmetry from D_{3h} to C_{2v}, instead of the $\nu_{as}\text{M}_3\text{O}$ and $\nu_s\text{M}_3\text{O}$ [illegible] while only the first is IR active, three IR active vibrations would result: $\nu_{as}\text{Fe}_2^{III}\text{O}$, $\nu_s\text{Fe}_2^{III}\text{O}$ and $\nu\text{Fe}^{II}\text{O}$, the latter being also true for the $\nu(\text{Fe–H}_2\text{O})$ stretching vibrations.

Since the skeleton stretching frequencies are particularly dependent on the symmetry of the trinuclear carboxylato complexes, at low temperature (the weak intermediate coupling, class II), we would expect to observe new bands in the spectra as obtained in single oxidation state compounds.

At room temperature, in the spectra of both mixed valence compounds there is a weak band at [illegible] cm⁻¹ and [illegible] cm⁻¹ for the compounds VII and VIII respectively, which we assign to $\nu_s\text{Fe}_3\text{O}$. The band at [illegible] cm⁻¹, which appears only in the water containing compound has been assigned to $\nu(\text{Fe–H}_2\text{O})$. A comparison between these mixed valence compounds suggests that the band at [illegible] cm⁻¹ in the compound VIII could be related to the Fe–N band which has been found by some authors[24] in the range [illegible] cm⁻¹ for the pyridine containing compounds of Fe(III).

Although at low temperature some bands might be expected to appear as a result of changes in symmetry, only one additional weak band is observed, in the water containing compound, at [illegible] cm⁻¹ which most probably comes to the $\nu(\text{Fe}^{II}\text{–H}_2\text{O})$, because it does not appear when X = py. Also, that the bands assigned to $\nu_{as}\text{Fe}_3\text{O}$ at room temperature, they appear very slightly shifted at [illegible] cm⁻¹ and [illegible] cm⁻¹ for X = H₂O and py respectively, at low temperature their intensity being markedly increased. For C_{2v} symmetry they would represent the $\nu_{as}\text{Fe}_2^{III}\text{O}$ vibration, $\nu\text{Fe}^{II}\text{–O}$ being probably below 400 cm⁻¹. Also, the band assigned to $\nu(\text{Fe–H}_2\text{O})$ is shifted to [illegible] cm⁻¹ at low temperature representing now $\nu(\text{Fe}^{III}\text{–H}_2\text{O})$.

A comparison between Mössbauer and electronic spectra of the mixed valence compounds shows that the electron transfer is achieved predominantly via the [illegible] transfer, [illegible] a very rapid variation of the thermal electron transfer rate. Thus the average lifetime of the exchange between the two iron species increases with the decreasing temperature, making possible the appearance of the IR bands characteristic of each of the [illegible] oxidation state of the iron ions. Nevertheless IR spectra in the range studied here do not offer much evidence for the modification of the symmetry by lowering the temperature, except the appearance of the band at [illegible] cm⁻¹ in the compound VII. The study of IR and Raman spectra below 400 cm⁻¹ would be very useful for clear evidences of changes in symmetry, since most of the skeleton bands appear in this range.

---

[23] N. S. Hush, Progr. Inorg. Chem., 8, 391 (1967).

[24] C. Wakabayashi, Y. [illegible] and K. [illegible], Nippon Kagaku Zasshi, 86, [illegible] (1965); Chem. Abstr., 63, [illegible] (1965).

Revue Roumaine de Chimie, 16, *12*, 1819–1824 (1971)

HYDROGEN OVERVOLTAGE ON THIN EVAPORATED METAL FILMS. III[1]
SILVER FILMS

O. RADOVICI and M. E. MACOVSCHI

Ministery of Education, Institute of Physical Chemistry, str. Galaţi 31, Bucharest, Romania

Received May 21, 1971

Using the potentiokinetic method, the curves of cathodic polarization of the silver evaporated films of different thickness in HNO_3 1 N, were determined. It is shown that the potential varies along the electrode; a method for calculating the coefficient "b" in the Tafel equation, whose value varies with the film thickness, is proposed.

INTRODUCTION

In a previous paper [1] we showed that, when hydrogen evolution on thin films occurs, due to the own high resistance of the film, the plot E *vs.* $\lg I$ (E and I being the potential, respectively the current measured in the exterior circuit) is no longer a straight line. And this is so, though the Tafel dependence can be applied in every point "x" of the film under the differential form:

$$\eta_x = a + b \ln (\mathrm{d}i/\mathrm{d}s) \quad (1)$$

where $\mathrm{d}i/\mathrm{d}s$ is the current density that leaves the film in point "x" where η_x is measured. At the same time η varies on the film surface due to the ohmic fall of voltage inside the film:

$$\mathrm{d}U = \mathrm{i}\ \mathrm{d}R \quad (2)$$

the precise form of relation (2) depending on the film geometry.

The aim of the present paper is to show, experimentally, the existence of the potential variation along the film and to find out a method that would give the real value of "b" coefficient in Tafel equation.

---

[1] O. Radovici and M. E. Macovschi, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 167 (1970).

EXPERIMENTAL

The method of obtaining films evaporated in vacuum has been previously described.[2] The shape of the support on which the films are obtained has been chosen so that by using a masquing technique, films as those presented in figure 1 could be obtained; the films shown in figure 1 a, present separate electric contacts for each of the "comb teeth".

In order to calculate the film thickness, a polished glass rectangle was set near the electrode during the vacuum deposition of the film; the silver deposited on the test glass rectangle was solved in HNO_3 and determined by a new method.[3]

Thermally non-stabilized films were used. The films were immediately passed from the evaporation set in the working cell. Nitric acid 0.1 N(p.a.) rendered air-free with purified hydrogen (atmospheric presure) was used as electrolyte. The fact that the films are not solved by HNO_3 0.1 N has been verified by measuring the absorption of a thin silver film at $\lambda = 700$ nm; after storing 8 hours the film into the solution, the same absorption value was found.

As reference electrode was used a saturated calomel electrode; as auxiliary electrode, a platinum sheet was used.

The block-scheme of the set for registering the polarization curves and the ohmic voltage-fall inside the whole film is presented in figure 2.

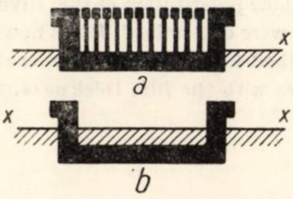


Fig. 1. — Types of films used in the measuring on silver, obtained by using the mask technique.

a) film that allows measuring of the potential along the film length (thirteen separate contacts); *b*) a more simple film, used in the current determination. x—x the solution level.

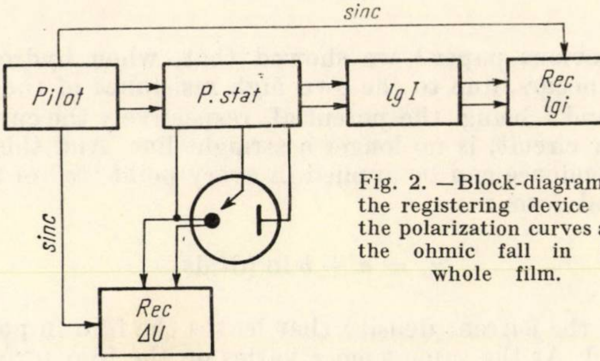


Fig. 2. —Block-diagram of the registering device for the polarization curves and the ohmic fall in the whole film.

RESULTS AND DISCUSSION

Silver films as the one presented in figure 1 a (with 13 contacts) with a thickness of about 350 Å and supplied only to one end were used; the potential variation was followed along the film. With this aim in view, the film was introduced in a classical potentiostatic circuit and the voltage falls inside the film were measured with a digital voltmeter for different values of the current in the external circuit. As it has been previously shown,[1] the voltage fall is not linear — figure 3 — the curves slope is steep at the beginning decreasing with the withdrawal of the supplying end of the film. It can be seen that the values of the voltage fall in the film are significant. Therefore, the local current density is different too. Considering, as for example, $b = 100$ mV, for $I = 29.5$ mA the current density at the supplying end of the film is about ten times higher as at the opposite end.

---

[2] O. Radovici and M. E. Macovschi, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 159 (1969).

[3] M. E. Macovschi, *Zhur. analit. Khim.*, 15, 1226 (1970).

In figure 4 are presented the polarization curves obtained on two films the shape of which is shown in figure 1 b., with a thickness of 1210 Å (curve 1) respectively 152 Å (curve 2). The curves do not present linear regions that would allow drawing of Tafel curves. At the same time the tendency of limitation for current I in the very thin film (2), phenomenon noticed also with the gold films, [2] can be observed. The variation of the voltage fall ΔU with the exterior voltage E along the whole film is presented in figure 4 too. For the thick film (1), where ΔU has rather small values, the deviation from the linearity of the polarization curve is small; for the very thin film (2), ΔU reaches some hundreds of millivolts and the deviation from the linearity of the polarization curve is great. At high currents, for the film (2) the siuation occurs that at the raising of voltage E, practically all the supplementary corresponding current leaves the film through its first regions while the steady state at the opposite end (non-supplied) keeps on practically unchanged; therefore the variation of ΔU becomes near equal to the variation of E (in the case of film 2 in figure 4, for $\Delta U > 150$ mV).

From the above it results that the coefficient "b" value from Tafel equation cannot be obtained directly from the polarization curves : these curves representing the correlation of E and I values in the exterior circuit (which are maximal respectively average values). Therefore a method should be find that would give the "b" value.

The exterior current I is related to the exterior potential E and the voltage fall in the film U_x by the equation[1] :

$$I = l \exp\left[(1/b_0)(E - a)\right]\int_0^L \exp(-U_x/b_0)\,\mathrm{d}x \tag{3}$$

where l is the film width, L is its length, $a = (RT/\alpha F)\ln i_0$ and "x" is the current coordinate along the film. Making E explicite, we have :

$$E = a + b_0 \ln I - b_0 \ln\int_0^L l \exp(-U_x/b_0)\,\mathrm{d}x \tag{4}$$

where "b_0" is the real value of the coefficient from Tafel equation. The slope of the polarization curve "b" (or the apparent Tafel slope) is :

$$b = \mathrm{d}E/\mathrm{d}(\ln I) = b_0 - b_0 \frac{\mathrm{d}\left[\ln\int_0^L l \exp(-U_x/b_0)\,\mathrm{d}x\right]}{\mathrm{d}(\ln I)} \tag{5}$$

Therefore we have :

$$b = b_0 + f_{(U_x)} \tag{6}$$

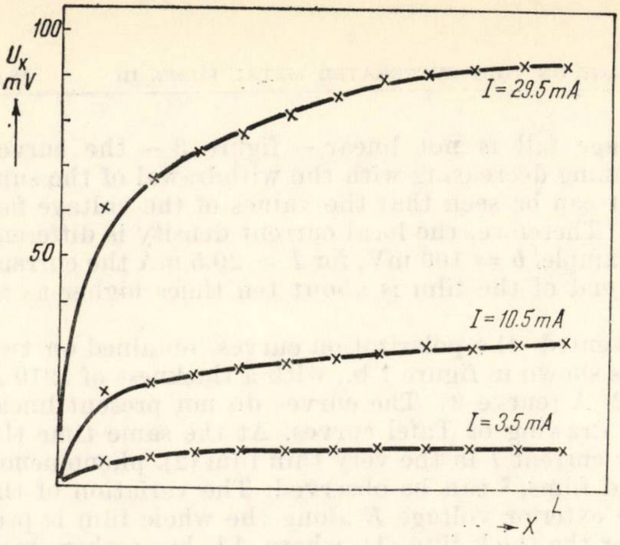


Fig. 3. — Potential variation on a 350 Å thick silver film surface, for the current measured in the external circuit.

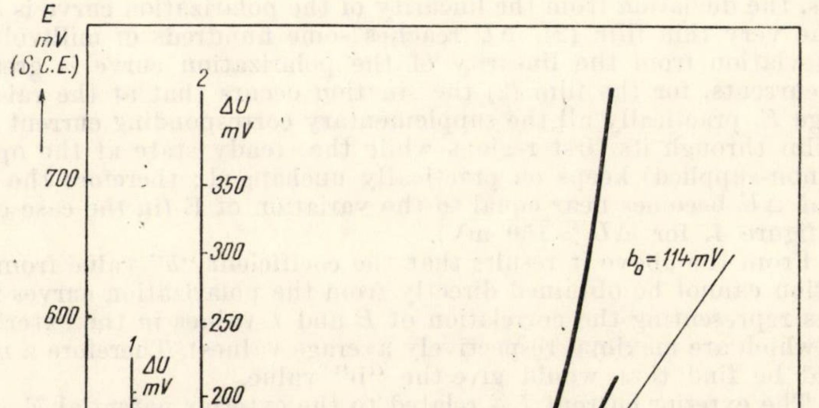


Fig. 4. — Polarization curves obtained on two silver films of different thicknesses, correlated with the ohmic voltage fall on the whole film.

1) **a 1210 Å film;** *2)* **a 152 Å film.**

As $\lim_{I \to 0} f_{(U_x)} = 0$, it results that b_0 value can be obtained by extrapolating curve (6) for $f_{(U_x)} = 0$. The $f_{(U_x)}$ shape must be experimentally established: theoretically this is impossible because of the complicated aspect of the dependence $U_x = U_{xI}$ (ref. 1.). After more checking, it has been found that function $f_{(U_x)}$ is well approximated by the voltage fall in the whole film ΔU:

$$b = b_0 + \text{const.}\ \Delta U \qquad (7)$$

The linear dependence *b vs*. ΔU — figure 5 — is maintained as long as we are in zone B of the polarization curve — figure 4 — that is as long as local hydrogen evolution on the film is described by the Tafel relation (1). When the reverse reaction becomes significant — zone A of the polarization curves — the plot *b vs*. ΔU, as expected, is no more respected (see figure 5). Linearity is no more respected also in the case when I being too high, the increase of ΔU becomes practically equal with the increase of E (as observed for the very thin films).

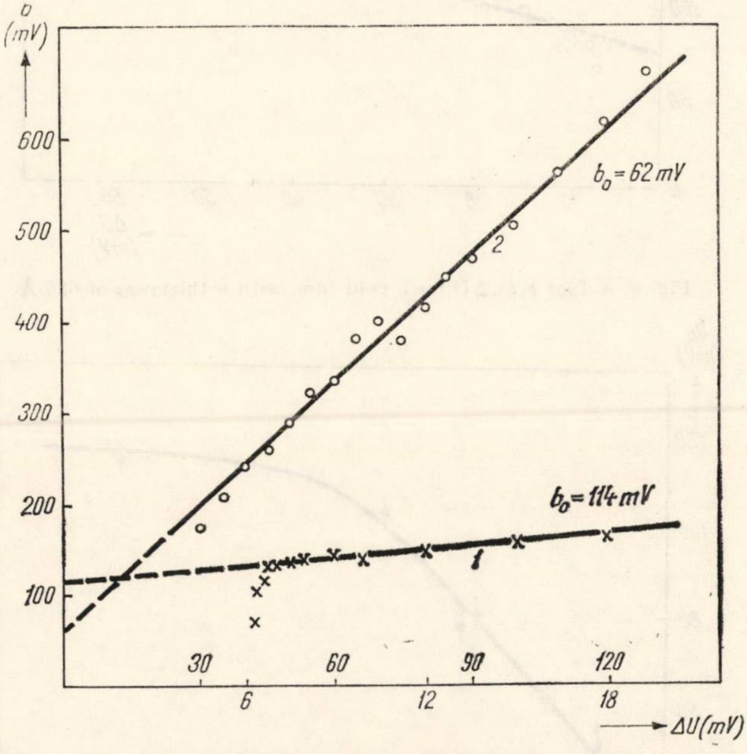


Fig. 5.—The plot *b vs*. ΔU for two silver films of different thicknesses and the graphic determination of b_0.
1) a 1210 Å film; 2) a 256 Å film.

Relation (7) seems to be more general, being observed not only for the silver films but also for gold films, as it can be seen from figure 6.

The b_0 value for the silver films of different thicknesses was determined by using the above method of calculus — figure 7. For very thick films, of more than 1000 Å, b_0 raises up to 120 mV that is obtained with

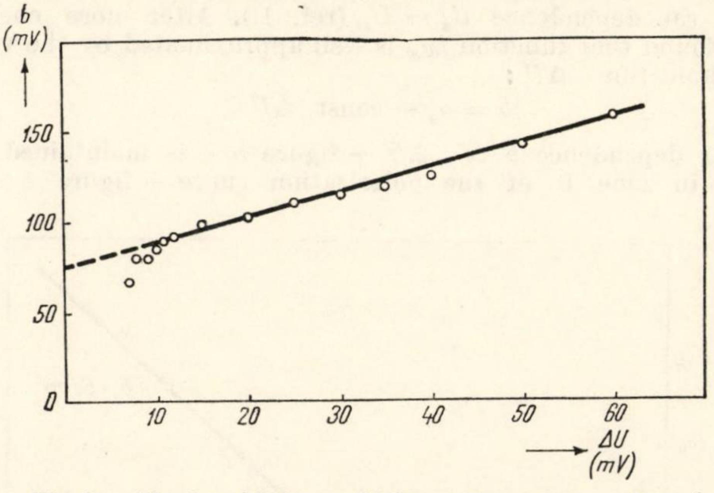


Fig. 6. — Plot b *vs.* ΔU for a gold film, with a thickness of 680 Å.

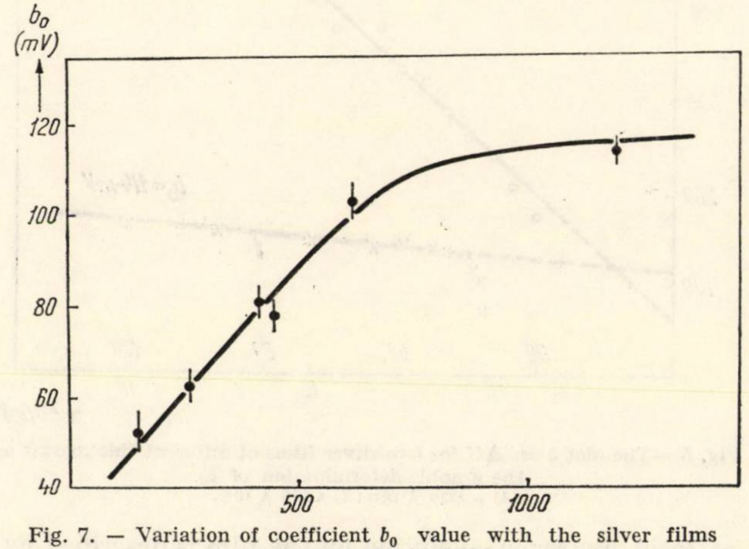


Fig. 7. — Variation of coefficient b_0 value with the silver films thickness, in 0.1 N HNO_3.

massive silver.[4,5] For thinner films b_0 is decreasing together with the films thickness. Like the variation of the silver films standard potential,[6,7] this decrease must be due to the higher energy of the films as compared with the one of the massive metal.

[4] B. KABANOV, *Acta. Physicochim. U.S.S.R.*, **5**, 194 (1936).

[5] J. O.M. BOCKRIS and A. M. AZZAN, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 145 (1952).

[6] I. G. MURGULESCU, I. VARTIRES and O. RADOVICI, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 215 (1967).

[7] I. VARTIRES, *Studii și Cercetări Chim. Acad. București*, **18**, 683 (1970).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1825–1839 (1971)

A PERTURBATION TREATMENT OF MOLECULAR COMPLEXES. I

GENERAL THEORY

MARIANA DOBRESCU

Physical Chemistry Laboratory, University of Bucharest, Bd. Republicii 13,
Bucharest, Romania

Received June 21, 1971

A perturbation treatment is used to give a quantum mechanical description of the electronic structure of a molecular complex formed by the interaction between an electron donor and an electron acceptor. The charge transfer spectra, oscillator strengths and dipole moments are calculated. The contribution to the stabilization energy of Coulomb, polarization and charge transfer interactions are estimated and discussed.

INTRODUCTION

Approaches towards theoretical determination of the structure of molecular complexes seem to be of increasing importance in widely differing contexts,[1-28] as they are extremely valuable to understand the behav-

---

[1] R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).

[2] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).

[3] R. S. Mulliken, *J. Chim. phys.*, **61**, 21 (1964).

[4] R. S. Mulliken and W. R. Person, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **13**, 107 (1962).

[5] G. Briegleb, J. Czekalla, *Z. Electrochem.*, **59**, 185 (1955).

[6] G. Briegleb, "Elektronen Donator-Acceptor Komplexe", Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961.

[7] S. Aono, *Progr. Theor. Phys.*, **22**, 313 (1959).

[8] J. N. Murrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5037 (1959).

[9] J. N. Murrell, *Quart Rev.*, **15**, 191 (1961).

[10] K. Fukui, A. Imamura, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **34** 1076 (1961); **35**, 33 (1962).

[11] M. J. Dewar and A. R. Lepley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4560 (1961).

[12] M. J. Dewar and H. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 395 (1962).

[13] R. L. Flurry, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1927 (1965).

[14] C. Dykgraaf, *J. Phys. Chem.*, **69**, 666 (1965).

[15] R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2224; **1959**, 2232.

[16] J. P. Green and J. P. Malrieu, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **54**, 659 (1965).

[17] W. Person, *J. Chem. Phys.*, **38**, 109 (1963).

[18] A. Szent Györgyi, J. Isenberg and J. McLanghlan, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A*, **47**, 1089 (1961).

[19] H. Murakamy, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 577, (1955); **28**, 581 (1955)

[20] R. S. Mulliken and W. B. Person, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3409 (1969).

[21] J. P. Malrieu and P. Claverie, *J. Chim. phys.*, **65**, 735 (1968).

[22] M. J. Mantione, *Theor. Chim. Acta*, **11**, 119 (1968).

[23] J. R. de Févre, D. V. Randford and P. I. J. Stiles, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 1297.

[24] J. L. Lippert, M. W. Hanna and P. J. Trotter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4035 (1969).

[25] M. W. Hanna, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 285 (1968).

[26] M. J. S. Dewar and. C. C. Thoupson, *Tetrahedron Suppl.*, **7**, 97, (1966).

[27] M. Mantione and B. Pullman, *Compt. rend*, **262**, 1492 (1966).

[28] T. Ohta, H. Kuroda and T. L. Kunii, *Theor. Chim. Acta*, **19**, 167 (1970).

iour of these complexes cf. e.g. their role in the interpretation of the mechanism of aromatic substitution,[15] of biological processes, etc. On account of the far reaching importance of such interpretations, it would be most useful to obtain as much information as possible about the structure of molecular complexes.

The most widely applied approximation is the resonance structure method, in which the complex formed by a donor D and an acceptor A is represented by a resonance hybrid of the uncharged aggregate and an ionic structure derived from it by transfer of an electron from D to A[1–7]; in a smaller number of cases, a molecular orbital treatment was used to give a qualitative picture of these complexes.[10–13]

The aim of this paper is to give a perturbation treatment of CT complexes starting with the SCF MO's of the donor and acceptor. A method is given to calculate the transition energy and the oscillator strength for the charge transfer process; the charge distribution changes, dipole moment and stabilization energy of the complex are also estimated.

1. THE CHARGE TRANSFER TRANSITION ENERGY

A molecular complex is a system which naturally consists of two independent parts D and A in mutual interaction. The wave function employed to describe such systems is of the form:

$$\Psi = \sum_{p,r} a_{pr} \Psi_{D_pA_r}(1,2 \dots n_D + n_A) \tag{1}$$

where

$$\Psi_{D_pA_r}(1,2 \dots n_D + n_A) = \\ = \left[\frac{n_D!\, n_A!}{(n_D + n_A)!}\right]^{1/2} \sum_{P_{AD}} (-1)^{P_{AD}} \Phi_{D_p}(1,2 \dots n_D)\, \Phi_{A_r}(n_D + 1, \dots, n_D + n_A) \tag{2}$$

$\Phi_{D_p}(1,2 \dots n_D)$ is the wave function for the n_D electrons of the donor in the particular state "p"; Φ_{A_r} describes the acceptor's electron group n_A in the state "r". Φ_A and Φ_D are Slater determinants built from some orthonormal sets of one electron functions $(\varphi_{1a} \dots \varphi_{ja}, \varphi_{ma} \dots \varphi_{fa})$ and $\varphi_{1d} \dots \varphi_{id}, \varphi_{ld} \dots \varphi_{od})$ respectively.

A wave function of the type (1) is not complete because it does not take into account all possible partitions of the $n_A + n_D$ electrons between the donor and the acceptor.[29] A way to get a complete set is to add to (1) terms corresponding to different numbers of electrons on the donor and acceptor, that is, to take into account the charge transfer between the two molecules

---

[29] P. G. Lykos and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1166 (1956).

$$\Psi = \sum_{p,r} a_{pr} \Psi_{D_p A_r} + \sum_{q,u} b_{qu} \Psi_{D_q^+ A_u^-} + \sum_{v,w} c_{v,w} \Psi_{D_v^- A_w^+} + \ldots \qquad (3)$$

If the upper terms, corresponding to the transfer of more than one electron between the donor and the acceptor are neglected, (3) appears as the most general picture of molecular complexes. The last term in (3) will play a significant part only if "two-way" complexes are studied [3]; in the following treatment, this term will be neglected.

The eigenvalue problem for such a system is rather complicated. We shall handle it using a double perturbation treatment: Let N_0 and $N_1, N_2 \ldots N_k$ be respectively the ground and monoexcited states of the uncharged aggregate and $E_1, E_2 \ldots E_n$ the charge transfer states due to the transfer of an electron from the donor's occupied orbitals to the acceptor's free ones. The N and E states will be first treated separately, using a second order perturbation treatment, in order to consider the inductive effect due to the mutual interaction of the donor and the acceptor. The wave functions thus obtained, Ψ_{N_k} and Ψ_{E_n}, will be used as zero-order functions in a perturbation treatment of the resonance interaction between N and E states.

The Hamiltonian of the system in the N states may be partitioned in the form:

$$H = H_N^{(0)} + H_N^{(1)} = H_D + H_A + H_N^{(1)} \qquad (4)$$

where $H_N^{(0)}$ is the sum of Hamilton operators for the separated donor and acceptor; the perturbation operator $H_N^{(1)}$ expresses the reciprocal action of both molecules:

$$H_D(1,2 \ldots n_D) = \sum_{k=1}^{n_D} H_D(k) + \frac{1}{2} \sum_{k,\lambda=1}^{n_D} \frac{e^2}{r_{k\lambda}} + \sum_{\delta<\gamma} \frac{Z_\delta^{\text{core}} Z_\gamma^{\text{core}}}{R_{\delta\gamma}} \qquad (5)$$

$$H_A(n_D + 1, n_D + 2 \ldots n_D + n_A) = \sum_{\mu=n_D+1}^{n_D+n_A} H_A^{\text{core}}(\mu) + + 1/2 \sum_{\mu,\nu=n_D+1}^{n_D+n_A} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \frac{Z_\rho^{\text{core}} Z_\varphi^{\text{core}}}{R_{\rho\varphi}} \qquad (6)$$

$$H_N^{(1)} = \sum_{k=1}^{n_D} U_A^{\text{core}}(k) + \sum_{\mu=n_D+1}^{n_D+n_A} U_D^{\text{core}}(\mu) + 1/2 \sum_{\substack{k=1 \\ \mu=n_D+1}}^{\substack{n_D+n_A \\ n_D}} \frac{e^2}{r_{k\mu}} + \sum_{\delta,\rho} \frac{Z_\delta^{\text{core}} Z_\rho^{\text{core}}}{R_{\delta\rho}} \qquad (7)$$

$U_A(R)$ is the potential energy operator in the acceptor's core field for the donor's electron k; $U_D(\mu)$ describes the donor's electrostatic attraction for the acceptor's electron μ.

The wave function of the ground state of the uncharged aggregate Ψ_{N_0} can be expressed in terms of the eigenfunctions of the unperturbed Hamiltonian $H_N^{(0)}$; thus, for an even electron donor-acceptor system :

$$\Psi_{N_0} = \frac{1}{\sqrt{n_{N_0}}}\left[\Psi^0_{N_0} + \sum_{i_d}^{\text{occ}} \sum_{i'_d}^{\text{unocc}} \eta^{N_0}_{i_d \to i'_d} \Psi_{N_0,\, i_d \to i'_d} + \sum_{j_a}^{\text{occ}} \sum_{j'}^{\text{unocc}} \xi^{N_0}_{j_a \to j'_d} \Psi_{N_0,\, j_a \to j'_a}\right] \tag{8}$$

where

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)}_{N_0} = \left[\frac{(n_A + n_D)!}{n_A!\, n_D!}\right]^{-1/2} \sum_{P_{AD}} (-1)^{P_{AD}} P_{AD} | \varphi_{1_d} \varphi_{1_d} \ldots \\ \ldots \varphi_{i_d} \overline{\varphi}_{i_d} \ldots \varphi_{g_d} \overline{\varphi}_{g_d} || \varphi_{1_a} \overline{\varphi}_{1_a} \ldots \varphi_{j_a} \overline{\varphi}_{j_a} \ldots \varphi_{f_a} \overline{\varphi}_{f_a} | \end{aligned} \tag{9}$$

and

$$\begin{aligned} \Psi_{N_0,\, i_d \to i'_d} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{(n_A + n_D)!}{n_A!\, n_D!}\right]^{-1/2} \sum_{P_{AD}} (-1)^{P_{AD}} P_{AD} \{ | \varphi_{1_d} \overline{\varphi}_{1_d} \ldots \varphi_{i_d} \overline{\varphi}_{i'_d} \ldots \\ \ldots \varphi_{g_d} \overline{\varphi}_{g_d} || \varphi_{1_a} \overline{\varphi}_{1_a} \ldots \varphi_{j_a} \overline{\varphi}_{j_a} \ldots \varphi_{f_a} \overline{\varphi}_{f_a} | + \\ + | \varphi_{1_d} \overline{\varphi}_{1_d} \ldots \overline{\varphi}_{i_d} \varphi_{i'_d} \ldots \varphi_{g_d} \overline{\varphi}_{g_d} || \varphi_{1_a} \overline{\varphi}_{1_a} \ldots \varphi_{j_a} \overline{\varphi}_{j_a} \ldots \varphi_{f_a} \overline{\varphi}_{f_a} | \}. \end{aligned} \tag{10}$$

If some of the donor's or acceptor's locally excited states are of the same symmetry species, the appropiate linear combination of products of Slater determinants will be taken instead of (10). The energy of the ground state N_0 is given (up to the second order in the Rayleigh-Schrödinger perturbation theory) by a sum of the zero order, Coulomb and polarization energies

$$\begin{aligned} E_{N_0} = E^{(0)}_{N_0} + E^{(1)}_{N_0} + E^{(2)}_{N_0} = (H^{(0)}_{00})_{N_0} + (H^{(1)}_{00})_{N_0} + \\ + \sum_{i_d}^{\text{occ}} \sum_{i'_d}^{\text{unocc}} \frac{|(H^{(1)}_{0,\, i_d \to i'_d})_{N_0}|^2}{\Delta E^{N_0}_{i_d \to i'_d}} + \sum_{j_a}^{\text{occ}} \sum_{j'_a}^{\text{unocc}} \frac{|(H^{(1)}_{0,\, j_a \to j'_a})_{N_0}|^2}{\Delta E^{N_0}_{j_a \to j'_a}} \end{aligned} \tag{11}$$

($\Delta E^{N_0}_{i_d \to i'_d}$ and $\Delta E^{N_0}_{j_a \to j'_a}$ are respectively the energies implied in monoelectronic excitations of the donor and of the acceptor, when they are far apart).

If the overlap integrals are neglected, the terms of the above sums can be expressed as following:

$$(H^{(0)}_{00})_{N_0} = E^0_D + E^0_A \tag{12}$$

(E^0_D and E^0_A are respectively the energies of the separated donor and acceptor in the ground state).

$$(H^{(1)}_{00})_{N_0} = 2\sum_{i_d}^{\mathrm{occ}} V_{i_d} + 2\sum_{j_a}^{\mathrm{occ}} V_{j_a} + \sum_{i_d, j_a}^{\mathrm{occ}} 2\,(2J_{i_d, j_a} - K_{i_d j_a}) + \sum_{\delta,\rho} \frac{Z^{\mathrm{core}}_{\delta} Z^{\mathrm{core}}_{\rho}}{R_{\delta\rho}} \tag{13}$$

$$(H^{(1)}_{0, i_d \to i'_d})_{N_0} = \sqrt{2}\left\{V_{i_d i'_d} + \sum_{j_a}^{\mathrm{occ}} (2\,[j_a j_a \,|\, i_d i'_d] - [j_a i_d \,|\, j_a i'_d\,])\right\}$$

$$(H^{(1)}_{0, j_a \to j'_a})_{N_0} = \sqrt{2}\left\{V_{j_a j'_a} + \sum_{i_d}^{\mathrm{occ}} (2\,[i_d\, i_d \,|\, j_a j'_a] - [i_d\, j_a \,|\, i_d\, j'_a])\right\} \tag{14}$$

In the above formulas, all two electron molecular integrals can be considered as particular cases of the integral:

$$[j_a\, m_a \,|\, i_d\, l_d] = \iint \varphi_{j_a}(\mu)\, \varphi_{i_d}(k)\, \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\, \varphi_{m_a}(\mu)\, \varphi_{l_d}(k)\, \mathrm{d}\tau_k\, \mathrm{d}\tau_\mu$$

whereas the monoelectronic molecular integrals are given by:

$$V_{j_a m_a} = \int \varphi_{j_a}(\mu)\, U^{\mathrm{core}}_D(\mu)\, \varphi_{m_a}(\mu)\, \mathrm{d}\tau_\mu\,; V_{i_d l_d} = \int \varphi_{i_d}(k)\, U^{\mathrm{core}}_A(k)\, \varphi_{l_d}(k)\, \mathrm{d}\tau_k$$

The SCF MO's for separated donor and acceptor being known $\varphi_{i_d} = \sum_{\delta} C^{\delta}_{i_d} \chi_\delta$ and $\varphi_{j_a} = \sum_{\rho} C^{\rho}_{j_a}\, \chi_\rho$, the terms of the above sums are expressed as following:

$$E^{(1)}_{N_0} = \sum_{\delta,\rho} \left[\left(2\sum_{j_a}^{\mathrm{occ}} (C^{\rho}_{j_a})^2 - Z_\rho\right)\left(2\sum_{i_d}^{\mathrm{occ}} (C^{\delta}_{i_d})^2 - Z_\delta\right)(\delta\delta \,|\, \rho\rho) = \right.$$

$$= \sum_{\rho'\delta} (q_\rho - Z_\rho)(q_\delta - Z_\delta)(\delta\delta \,|\, \rho\rho) \tag{15}$$

$$E^{(2)}_{N_0} = \sum_{i_d}^{\mathrm{occ}} \sum_{i'_d}^{\mathrm{unocc}} \frac{2\left\{\sum_{\delta,\rho} C^{\delta}_{i_d} C^{\rho}_{i'_d} (q_\rho - Z_\rho)(\delta\delta \,|\, \rho\rho)\right\}^2}{\Delta E^{N_0}_{i_d \to i'_d}} +$$

$$+ \sum_{j_a}^{\mathrm{occ}} \sum_{j'_a}^{\mathrm{unocc}} \frac{2\left\{\sum_{\delta,\rho} C^{\rho}_{j_a} C^{\rho}_{j'_a} (q_\delta - Z_\delta)(\delta\delta \,|\, \rho\rho)\right\}^2}{\Delta E^{N_0}_{j_a \to j'_a}} \tag{16}$$

where $q_\rho = 2 \sum_{j_a}^{\text{occ}} (C^\rho_{j_a})^2$ and $q_\delta = 2 \sum_{i_d}^{\text{occ}} (C^\delta_{i_d})^2$ are the electron densities of the unperturbed system in the ground state.

In deriving (15) and (16) we made the assumption of formal neglect of differential overlap, which made all the exchange integrals vanish.

Similar formulas can be derived for the excited N_k states.

Introducing the new notations :

$$\Delta\alpha_\rho = \sum_\delta (q_\delta - Z_\delta)(\delta\delta \mid \rho\rho) \, ; \; \Delta\alpha_\delta = \sum_\rho (q_\rho - Z_\rho)(\rho\rho \mid \delta\delta) \tag{17}$$

in (16), one obtains for the polarization energy :

$$E^{(2)}_{N_0} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\delta<\gamma} [\pi_{\delta\delta} (\Delta\alpha_\delta)^2 + 2\pi_{\delta\gamma} \Delta\alpha_\delta \Delta\alpha_\gamma] + \right.$$

$$\left. + \sum_{\rho<\varphi} [\pi_{\rho\rho} (\Delta\alpha_\rho)^2 + 2\pi_{\rho\varphi} \Delta\alpha_\rho \Delta\alpha_\varphi] \right\} \tag{18}$$

where

$$\pi_{\rho\rho} = 4 \sum_{j_a}^{\text{occ}} \sum_{j'_a}^{\text{unocc}} \frac{(C^\rho_{j_a})^2 (C^\rho_{j'_a})^2}{\Delta E^{N_0}_{j_a \to j'_a}} ; \quad \pi_{\rho\varphi} = 4 \sum_{j_a}^{\text{occ}} \sum_{j'_a}^{\text{unocc}} \frac{(C^\rho_{j_a})(C^\rho_{j'_a})(C^\varphi_{j_a})(C^\varphi_{j'_a})}{\Delta E^{N_0}_{j_a \to j'_a}} \tag{19}$$

are respectively modified forms of self-atom and atom-atom polarizabilities.[30]

A similar procedure was applied to determine the energies of the CT states $E_1, E_2 \ldots . E_n$ arsing from the promotion of an electron from the occupied MO's(φ_{i_d}) of the donor to the empty ones of the acceptor($\varphi_{j'_a}$)

The Hamiltonian of the system can be partitioned in the form :

$$H = H^{(0)}_E + H^{(1)}_E = H_{A^-} + H_{D^+} + H^{(1)}_E \tag{20}$$

where

$$H_{D^+}(1,2 \; \ldots . \; n_D - 1) = \sum_{k=1}^{n_D-1} H^{\text{core}}_D(k) + 1/2 \sum_{k,\lambda=1}^{n_D-1} \frac{e^2}{\Upsilon_{k\lambda}} + \sum_{\delta<\gamma} \frac{Z^{\text{core}}_\delta Z^{\text{core}}_\gamma}{R_{\delta\gamma}} \tag{21}$$

$$H_{A^-}(n_D, n_D+1, \ldots n_D+n_A) = \sum_{\mu=n_D}^{n_D+n_A} H^{\text{core}}_A(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu=n_D}^{n_D+n_A} \frac{e^2}{\Upsilon_{\mu\nu}} + \sum_{\rho<\varphi} \frac{Z^{\text{core}}_\rho Z^{\text{core}}_\varphi}{R_{\rho\varphi}} \tag{22}$$

$$H^{(1)}_E = \sum_{k=1}^{n_D-1} U^{\text{core}}_A(k) + \sum_{\mu=n_D}^{n_D+n_A} U^{\text{core}}_D(\mu) + 1/2 \sum_{\substack{k=1 \\ \mu=n_D}}^{\substack{n_D+n_A \\ n_D-1}} \frac{e^2}{\Upsilon_{k\mu}} + \sum_{\delta,\rho} \frac{Z^{\text{core}}_\delta Z^{\text{core}}_\rho}{R_{\delta\rho}} \tag{23}$$

---

[30] C. A. Coulson and H. Longuet Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, **A 191**, 188 (1948).

The wave function of a particular CT state E_n can be expressed in terms of the eigenfunctions of the unperturbed Hamiltonian

$$\Psi_{En} = \frac{1}{\sqrt{n_{E_n}}} \Big[\Psi^0_{E_n} + \sum_{i'_d}^{\text{unocc}} \eta^{E_n}_{i_d \to i'_d} \Psi_{E_n, i_d \to i'_d} + \sum_{l_d}^{\text{occ}} \eta^{E_n}_{l_d \to i_d} \Psi_{E_n, l_d \to i_d} + \tag{24}$$

$$+ \sum_{j_a}^{\text{occ}} \xi^{E_n}_{j_a \to j'_a} \Psi_{E_n, j_a \to j'_a} + \sum_{m'_a}^{\text{unocc}} \xi^{E_n}_{j'_a \to m'_a} \Psi_{E_n, j'_a \to m'_a} \Big]$$

$$\Psi^0_{E_n} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{(n_A + n_D)!}{n_A! \ n_D!} \right]^{-1/2} \sum_{P_{AD}} (-1)^{P_{AD}} P_{AD} \{ | \varphi_{1_d} \overline{\varphi}_{1_d} \dots \varphi_{i_d} \dots \varphi_{g_d} \overline{\varphi}_{g_d} \| \varphi_{1_a} \overline{\varphi}_{1_a} \dots$$

$$\dots \varphi_{j_a} \overline{\varphi}_{j_a} \dots \varphi_{f_a} \overline{\varphi}_{f_a} \overline{\varphi}_{j'_a} | + | \varphi_{1_d} \varphi_{1_d} \dots \overline{\varphi}_{i_d} \dots \varphi_{g_d} \overline{\varphi}_{g_d} \| \varphi_{1_a} \overline{\varphi}_{1_a} \dots \tag{25}$$

$$\dots \varphi_{j_a} \overline{\varphi}_{j_a} \dots \varphi_{f_a} \overline{\varphi}_{f_a} \varphi_{j'_a} | \}$$

$\Psi_{E_n, i_d \to i'_d}$; $\Psi_{E_n, l_d \to i_d}$ and $\Psi_{E_n, j_a \to j'_a}$; $\Psi_{E_n, j'_a \to m'_a}$ are the wave functions of the monoexcited singlet configurations of the type $\Psi\,(A^- D^{+*})$ and $(\Psi A^{-*} D^+)$ respectively.

The total energy of the system in this CT state is given by :

$$E_{E_n} = E^{(0)}_{E_n} + E^{(1)}_{E_n} + E^{(2)}_{E_n} \tag{26}$$

where

$$E^{(0)}_{E_n} = E^0_D - I_{i_d} - \sum_{l_d}^{\text{occ}} (2J_{i_d l_d} - K_{i_d l_d}) + E^0_A + I_{j'_a} + \sum_{j_a}^{\text{occ}} (2J_{j_a j'_a} - K_{j_a j'_a}) =$$

$$= E^0_D + E^0_A + \varepsilon_{j'_a} - \varepsilon_{i_d} \tag{27}$$

$$E^{(1)}_{E_n} = 2 \sum_{{}_d \neq i_d}^{\text{occ}} V_{l_d} + V_{i_d} + 2 \sum_{j_a}^{\text{occ}} V_{j_a} + V_{j'_a} + \sum_{j_a}^{\text{occ}} (2J_{i_d j_a} - K_{i_d j_a}) +$$

$$+ \sum_{l_d}^{\text{occ}} (2J_{l_d j'_a} - K_{l_d j'_a}) + \sum_{l_d \neq i_d, j_a}^{\text{occ}} 2(2J_{l_d j_a} - K_{l_d j_a}) + J_{i_d j'_a} + K_{i_d j_a} +$$

$$+ \sum_{\delta, \rho} \frac{Z^{\text{core}}_\delta Z^{\text{core}}_\rho}{R_{\delta\rho}} = E^{(1)}_{N_0} - V_{i_d} + V_{j'_a} + \sum_{l_d}^{\text{occ}} (2J_{l_d j'_a} - K_{l_d j'_a}) -$$

$$- \sum_{j_a}^{\text{occ}} (2J_{i_d j_a} - K_{i_d j_a}) - J_{i_d j'_a} + 2K_{i_d j'_a} + \sum_{\delta, \rho} \frac{Z^{\text{core}}_\delta Z^{\text{core}}_\rho}{R_{\delta\rho}} \tag{28}$$

$$E^{(2)}_{E_n} = \sum_{i'_d}^{\text{unocc}} \frac{|(H^{(1)}_{0,i_d \to i'_d})_{E_n}|^2}{E^{E_n}_{i_d \to i'_d}} + \sum_{l_d}^{\text{occ}} \frac{|(H^{(1)}_{0,\,,l_d \to i_d})_{E_n}|^2}{\Delta E^{E_n}_{l_d \to i_d}} +$$

$$+ \sum_{m'_a}^{\text{unocc}} \frac{|(H^{(1)}_{0,j'_a \to m'_a})_{E_n}|^2}{\Delta E^{E_n}_{j'_a \to m'_a}} + \sum_{j_a}^{\text{occ}} \frac{|(H_{0,j_a \to j'_a})_{E_n}|^2}{\Delta E^{E_n}_{j_a \to j'_a}} \tag{29}$$

where, for exemple

$$(H^{(1)}_{0,i_d \to i'_d})_{E_n} = V_{i_d i'_d} + [j'_a\, j'_a \,|\, i_d\, i'_d] - [j'_a\, i_d \,|\, j'_a\, i'_d] +$$

$$+ \sum_{j_a}^{\text{occ}} \{2\,[j_a\, j_a \,|\, i_d\, i'_d] - [j_a\, i_d \,|\, j_a\, i'_d]\}$$

$$(H^{(1)}_{0,j_a \to j'_a})_{E_n} = V_{j_a j'_a} - [i_d\, i_d \,|\, j_a\, j'_a] + \sum_{i_d}^{\text{occ}} \{2\,[i_d\, i_d \,|\, j_a\, j'_a] - [i_d\, j_a \,|\, i_d\, j'_a]\} \tag{30}$$

$\Delta E^{E_n}_{i_d \to i'_d}$, $\Delta E^{E_n}_{l_d \to i_d}$ and $\Delta E^{E_n}_{j'_a \to m'_a}$; $\Delta E^{E_n}_{j_a \to j'_a}$ are the energies implied in monoelectronic excitations of the type $\Psi(A^- D^+) \to \Psi(A^- D^{+*})$, $\Psi(A^- D^+) \to \Psi(A^{-*} D^+)$. They can be calculated using the formula given by Pople and Longuet Higgins. [31]

If only the monoexcited CT states are taken into account, and if the SCF MO's of the ions are supposed to be the same as for the basic molecules, one obtains :

$$E^{(1)}_{E} = E^{(1)}_{N} + \sum_{\rho,\delta} \{(C^{\rho}_{j'_a})^2 \left[\sum_{l_d}^{\text{occ}} (C^{\delta}_{l_d})^2 - Z_\delta\right] - (C^{\delta}_{i_d})^2 \left[2 \sum_{j_a}^{\text{occ}} (C^{\rho}_{j_a})^2 - Z_\rho\right] -$$

$$- (C^{\delta}_{i_d})^2 (C^{\rho}_{j'_a})^2\} \times (\delta\delta \,|\, \rho\rho) \tag{31}$$

$$E^{(2)}_{E_n} = \sum_{i'_d}^{\text{unocc}} \frac{(\sum_\delta C^{\delta}_{i_d} C^{\delta}_{i'_d} \Delta\alpha^{+}_{\delta})^2}{\Delta E^{E_n}_{i_d \to i'_d}} + \sum_{l_d}^{\text{occ}} \frac{(\sum_\delta C^{\delta}_{i_d} C^{\delta}_{l_d} \Delta\alpha^{+}_{\delta})^2}{\Delta E^{E_n}_{l_d \to i_d}} +$$

$$+ \sum_{m'_a}^{\text{unocc}} \frac{(\sum_\rho C^{\rho}_{j'_a} C^{\rho}_{m'_a} \Delta\alpha^{-}_{\rho})^2}{\Delta E^{E_n}_{j'_a \to m'_a}} + \sum_{j_a}^{\text{occ}} \frac{(\sum_\rho C^{\rho}_{j_a} C^{\rho}_{j'_a} \Delta\alpha^{-}_{\rho})^2}{\Delta E^{E_n}_{j_a \to j'_a}} \tag{32}$$

In Eq (32) we made use of the following notations :

$$\Delta\alpha^{+}_{\delta} = \sum_{\rho} \left[2 \sum_{j_a}^{\text{occ}} (C^{\rho}_{j_a})^2 + (C^{\rho}_{j'_a})^2 - Z_\rho\right] (\rho\rho \,|\, \delta\delta)\,;$$

$$\Delta\alpha^{-}_{\rho} = \sum_{\delta} \left[2 \sum_{l_d}^{\text{occ}} (C^{\delta}_{l_d})^2 - (C^{\delta}_{i_d})^2 - Z_\delta\right] (\delta\delta \,|\, \rho\rho) \tag{33}$$

---

[31] H. C. Longuet Higgins and J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc. A*, **68**, 591 (1955).

Both for the N and E states, the third and higher order energies are small and consequently they will be discarded.

The next problem to be solved is to consider the resonance interaction between the N and E states.

The off-diagonal matrix element between the N_0 state and a particular CT state (E_n) is given by :

$$H_{N_0E_n} = \frac{1}{(n_{N_0}\, n_{E_n})^{1/2}} \sum_{\delta,\rho} \Big\{ \sqrt{2} \Big[C^{\delta}_{i_d}\, C^{\rho}_{j'_a} + \sum_{l_d \neq i_d}^{\text{occ}} \eta^{E_n}_{l_d \to i_d}\, C^{\delta}_{l_d}\, C^{\rho}_{j'_a} +$$

$$+ \sum_{m'_a}^{\text{unocc}} \xi^{E_n}_{j'_a \to m'_a}\, C^{\delta}_{i_d}\, C^{\rho}_{m'_a} \Big] + \sum_{l'_d}^{\text{unocc}} \eta^{N_0}_{i_d \to l'_d} C^{\delta}_{l'_d}\, C^{\rho}_{j'_a} + \sum_{j_a}^{\text{occ}} \xi^{N_0}_{j_a \to j'_a} C^{\delta}_{i_d}\, C^{\rho}_{j_a} \Big\} \beta_{\delta\rho} ;$$

$$\beta_{\delta\rho} = \int \chi_{\delta}(i)\, H^{\text{core}}_{(i)}\, \chi_{\rho}(i)\, \mathrm{d}\tau_i \tag{34}$$

If the resonance occurs between E_n and an excited N_k state (arising for example by a $i_d \to i'_d$ transition), the corresponding off-diagonal matrix element is given by :

$$H_{N_kE_n} = \frac{1}{(n_{N_k}\, n_{E_n})^{1\,2}} \sum_{\delta,\rho} \Big\{ C^{\delta}_{i'_d}\, C^{\rho}_{j'_a} + \eta^{E_n}_{i'_d \to i_d}\, C^{\delta}_{i_d}\, C^{\rho}_{j'_a} + \sum_{m'_a}^{\text{unocc}} \xi^{E_n}_{j'_a \to m'_a}\, C^{\delta}_{i'_d}\, C^{\rho}_{m'_a} +$$

$$+ \sqrt{2}\, \eta^{N_k}_{i'_d \to i_d}\, C^{\delta}_{i_d} C^{\rho}_{j'_a} + \sum_{l'_d}^{\text{unocc}} \eta^{N_k}_{i'_d \to l'_d}\, C^{\delta}_{l'_d}\, C^{\rho}_{j'_a} \Big\} \beta_{\delta\rho} ; \tag{34'}$$

Thus, the energy of the ground state of the complex will be given by the following expression :

$$W_{\mathcal{N}_0} = E_{N_0} + \sum_{E_n}^{\text{all}} \frac{|H_{N_0E_n}|^2}{E_{N_0} - E_{E_n}} \tag{35}$$

whereas the energy of a particular CT state is

$$W_{\mathcal{E}_n} = E_{E_n} + \sum_{N_k = N_0}^{\text{all}} \frac{|H_{N_kE_n}|^2}{E_{E_n} - E_{N_k}} \tag{36}$$

An iterative procedure can be used in order to improve the results.

Thus, the charge transfer transition energies are given by the differences :

$$h\nu_n = W_{\mathcal{E}_n} - W_{\mathcal{N}_0} \tag{37}$$

One must note that in several cases accidental degeneracy may occur between an excited state N_g and a CT state E $(E_{N_g} = E_{E_f} = \varepsilon)$; in this case, one should first remove the degeneracy and then treat the perturbation problem. Instead of eq (37) one gets :

$$\left.\begin{matrix} E_{\mathcal{N}_g} \\ E_{\mathcal{E}_f} \end{matrix}\right\} = \varepsilon \pm H_{N_g E_f} + 1/2 \sum_{N_k \neq N_g}^{\text{all}} \frac{|H_{N_k E_f}|^2}{\varepsilon - E_{N_k}} + 1/2 \sum_{E_n \neq E_f}^{\text{all}} \frac{|H_{N_g E_n}|^2}{(\varepsilon - E_{E_n})} \qquad (38)$$

2. CHARGE DISPLACEMENTS AND DIPOLE MOMENT

The above treatment provide a convenient basis to study the charge distribution changes after complexing and to calculate the dipole moment of the CT complex.

If the wave function of the complex in the ground state $\Xi_{\mathcal{N}_0}$ is expressed as :

$$\Xi_{\mathcal{N}_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum\limits_{E_n} a_{E_n}^2}} [\Psi_{N_0} + \sum_{E_n} a_{E_n} \Psi_{E_n}] = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum\limits_{E_n} a_{E_n}^2}} [\Psi_{N_0} + \qquad (39)$$

$$+ \sum_{E_n} \frac{H_{N_0 E_n}}{E_{N_0} - E_{E_n}} \Psi_{E_n}],$$

the charge densities of the donor's and acceptor's atoms in the ground state are given by :

$$q_\delta^{\mathcal{N}_0} = \frac{1}{1 + \sum\limits_{E_n} a_{E_n}^2} [p_{\delta\delta}^{N_0} + \sum_{E_n} a_{E_n}^2 \, p_{\delta\delta}^{E_n}] ;$$

$$q_\rho'^{\mathcal{N}_0} = \frac{1}{1 + \sum\limits_{E_n} a_{E_n}^2} [p_{\rho\rho}^{N_0} + \sum_{E_n} a_{E_n}^2 \, p_{\rho\rho}^{E_n}] \qquad (40)$$

Thus, $q_\alpha^{\mathcal{N}_0}$ and $q_\beta^{\mathcal{N}_0}$ will be easily calculated from the charge densities in the particular states N_k, E_n $(p_{\alpha\alpha}^{N_0}, p_{\beta\beta}^{N_0}$ and $p_{\alpha\alpha}^{E_n}, p_{\beta\beta}^{E_n})$

The later can be derived if the charge distribution function ρ^{N^0} is expanded as following.[32,33]

$$\rho^{N_0} = \frac{1}{n_{N_0}} \Big\{ 2 \sum_{l_d}^{\text{occ}} \varphi_{l_d}^2 + 2 \sum_{j_a}^{\text{occ}} \varphi_{j_a}^2 + 2\sqrt{2} \sum_{l_d}^{\text{occ}} \sum_{l_d'}^{\text{unocc}} \eta_{l_d \to l_d'}^{N_0} \varphi_{l_d} \varphi_{l_d'} +$$

---

[32] J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. A*, **233**, 233 (1956).

[33] J. A. Pople and P. Schonfield, *Proc. Roy. Soc., A*, **233**, 241 (1956).

$$+2\sqrt{2}\sum_{j_a}^{\text{occ}}\sum_{j'_a}^{\text{unocc}}\xi^{N_0}_{j_a\to j'_a}\,\varphi_{j_a}\varphi_{j'_a}+\sum_{l_d}^{\text{occ}}\sum_{l'_d}^{\text{unocc}}(\eta^{N_0}_{l_d\to l'_d})^2\left[\sum_{f_d}^{\text{occ}}2\varphi^2_{f_d}-\varphi^2_{l_d}+\varphi^2_{l'_d}\right]+$$

$$+2\sum_{l_d}^{\text{occ}}\sum_{l'_d,f'_d}^{\text{unocc}}\eta^{N_0}_{l_d\to l'_d}\,\eta^{N_0}_{l_d\to f'_d}\,\varphi_{l'_d}\varphi_{f'_d}+2\sum_{l_d,f_d}^{\text{occ}}\sum_{l'_d}^{\text{unocc}}\eta^{N_0}_{l_d\to l'_d}\,\eta^{N_0}_{f_d\to l'_d}\,\varphi_{l_d}\varphi_{f_d}+$$

$$+2\sum_{j_a,g_a}^{\text{occ}}\sum_{j'_a}^{\text{unocc}}\xi^{N_0}_{j_a\to j'_a}\,\xi^{N_0}_{g_a\to j'_a}\,\varphi_{j_a}\varphi_{g_a}+2\sum_{j_a}^{\text{occ}}\sum_{j'_a,g'_a}^{\text{unocc}}\xi^{N_0}_{j_a\to j'_a}\,\xi^{N_0}_{j_a\to g'_a}\,\varphi_{j'_a}\varphi_{g'_a}+$$

$$+\sum_{j_a}^{\text{occ}}\sum_{j'_a}^{\text{unocc}}(\xi^{N_0}_{j_a\to j'_a})^2\left[\sum_{g_a}^{\text{occ}}2\varphi^2_{g_a}-\varphi^2_{j_a}+\varphi^2_{j'_a}\right] \tag{41}$$

If the donor's and acceptor's LCAO MO's are used, the charge distribution function ρ^{N_0} will be a quadratic form in the localized orbitals

$$\rho^{N_0}=\sum_{\delta,\gamma}p^{N_0}_{\delta\gamma}\chi_\delta\chi_\gamma+\sum_{\rho,\varphi}p^{N_0}_{\rho\varphi}\chi_\rho\chi_\varphi \tag{42}$$

where $p^{N_0}_{\delta\delta}$ and $p^{N_0}_{\rho\rho}$ are the charge densities of the donor's and acceptor's atoms in the N_0 state. From (41) and (42), we have :

$$p^{N_0}_{\delta\delta}=\frac{1}{n_{N_0}}\left\{2\sum_{l_d}^{\text{occ}}(C^\delta_{l_d})^2+2\sqrt{2}\sum_{l_d}^{\text{occ}}\sum_{l'_d}^{\text{unocc}}\eta^{N_0}_{l_d\to l'_d}C^\delta_{l_d}C^\delta_{l'_d}+\right.$$

$$+\sum_{l_d}^{\text{occ}}\sum_{l'_d}^{\text{unocc}}(\eta^{N_0}_{l_d\to l'_d})^2\left[\sum_{f_d}^{\text{occ}}2(C^\delta_{f_d})^2-(C^\delta_{l_d})^2+(C^\delta_{l'_d})^2\right]+ \tag{43}$$

$$\left.+2\sum_{l_d}^{\text{occ}}\sum_{l'_d,f'_d}^{\text{unocc}}\eta^{N_0}_{l_d\to l'_d}\eta^{N_0}_{l_d\to f'_d}C^\delta_{l'_d}C^\delta_{f'_d}+2\sum_{l_d,f_d}^{\text{occ}}\sum_{l'_d}^{\text{unocc}}\eta^{N_0}_{l_d\to l'_d}\eta^{N_0}_{f_d\to l'_d}C^\delta_{l_d}C^\delta_{f_d}\right\}$$

The charge densities $p^{E_n}_{\delta\delta}$, $p^{E_n}_{\rho\rho}$ can be calculated in the same way

$$p^{E_n}_{\delta\delta}=\frac{1}{n_{E_n}}\left\{2\sum_{l_d}^{\text{occ}}(C^\delta_{l_d})^2-(C^\delta_{i_d})^2+2\sum_{i'_d}\eta^{E_n}_{i_d\to i'_d}C^\delta_{i_d}C^\delta_{i'_d}+2\sum_{l_d}^{\text{occ}}\eta^{E_n}_{l_d\to i_d}C^\delta_{l_d}C^\delta_{i_d}+\right.$$

$$+\sum_{l_d}^{\text{occ}}(\eta^{E_n}_{l_d\to i_d})^2\left[2\sum_{f_d}^{\text{occ}}(C^\delta_{f_d})^2-(C^\delta_{l_d})^2\right]+\sum_{i'_d}^{\text{unocc}}(\eta^{E_n}_{i_d\to i'_d})^2\left[2\sum_{f_d}^{\text{occ}}(C^\delta_{f_d})^2-2(C^\delta_{i_d})^2+\right.$$

$$\left.\left.+(C^\delta_{i'_d})^2\right]+2\sum_{l_d,f_d}^{\text{occ}}\eta^{E_n}_{l_d\to i_d}\eta^{E_n}_{f_d\to i_d}C^\delta_{f_d}C^\delta_{l_d}+2\sum_{l'_d,f'_d}^{\text{unocc}}\eta^{E_n}_{i_d\to l'_d}\eta^{E_n}_{i_d\to f'_d}C^\delta_{l'_d}C^\delta_{f'_d}\right\} \tag{44}$$

Similar relations can be derived for $p_{\beta\beta}^{N_0}$ and $p_{\beta\beta}^{E_n}$. From the eqs 40 to 44 it seems to be clear that the inclusion of the first order wave functions $\Psi_{N_0}^{(1)}$ and $\Psi_{E_n}^{(1)}$ accounts for the mutual polarization of the donor and the acceptor in the ground and *CT* state ; this could be an explanation for the intensity changes of the infrared bands of both molecules. The dipole moment in the ground state of the complex $\mu_{\mathcal{N}_0}$ can be evaluated by the relation :

$$\mu_{\mathcal{N}_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum\limits_{E_n} a_{E_n}^2}} \left[\mu_{N_0} + \sum_{E_n} a_{E_n}^2 \, \mu_{E_n} \right]$$

where μ_{N_0} and μ_{E_n} are calculated in the usual manner if the charge densities of the donor's ad acceptor's atoms are known. Thus, both polarization and *CT* contribution to the magnitude of the dipole moment are taken into consideration ; the existence of a dipole moment in a complex formed between two nonpolar molecules, or the changes of the moment of a polar component when it associates with a nonpolar one, are accounted for.

Eqs (41) and (42) provide also a convenient basis to calculate the bond orders of the perturbed system :

$$p_{\delta\gamma}^{N_0} = \frac{1}{1 + \sum\limits_{E_n} a_{E_n}^2} \left[p_{\delta\gamma}^{N_0} + \sum_{E_n} a_{E_n}^2 \, p_{\delta\gamma}^{E_n} \right] \tag{45}$$

where

$$\begin{aligned} p_{\delta\gamma}^{N_0} = \frac{1}{n_{N_0}} \Bigg\{ & 2 \sum_{l_d}^{\mathrm{occ}} C_{l_d}^{\delta} C_{l_d}^{\gamma} + \sqrt{2} \sum_{l_d}^{\mathrm{occ}} \sum_{l'_d}^{\mathrm{unocc}} \eta_{l_d \to l'_d}^{N_0} \left(C_{l_d}^{\delta} C_{l'_d}^{\gamma} + C_{l_d}^{\gamma} C_{l'_d}^{\delta} \right) + \\ & + \sum_{l_d}^{\mathrm{occ}} \sum_{l'_d}^{\mathrm{unocc}} \left(\eta_{l_d \to l'_d}^{N_0} \right)^2 \left[\sum_{f'_d}^{\mathrm{occ}} 2 \, C_{f_d}^{\delta} C_{f_d}^{\gamma} - C_{l_d}^{\delta} C_{l_d}^{\gamma} + C_{l'_d}^{\delta} C_{l'_d}^{\gamma} \right] \\ & + \sum_{l_d}^{\mathrm{occ}} \sum_{l'_d, f'_d}^{\mathrm{unocc}} \eta_{l_d \to l'_d}^{N_0} \, \eta_{l_d \to f'_d}^{N_0} \left(C_{l'_d}^{\delta} C_{f'_d}^{\gamma} + C_{l'_d}^{\gamma} C_{f'_d}^{\delta} \right) + \\ & + \sum_{l_d, f_d}^{\mathrm{occ}} \sum_{l'_d}^{\mathrm{unocc}} \eta_{l_d \to l'_d}^{N_0} \, \eta_{f_d \to l'_d}^{N_0} \left(C_{l_d}^{\delta} C_{f_d} + C_{l_d}^{\gamma} C_{f_d}^{\delta} \right) \Bigg\} \end{aligned} \tag{46}$$

$$p_{\delta\gamma}^{E_n} = \frac{1}{n_{E_n}} \Bigg\{ 2 \sum_{l_d}^{\mathrm{occ}} C_{l_d}^{\delta} C_{l_d}^{\gamma} - C_{i_d}^{\delta} C_{i_d}^{\gamma} + \sum_{i'_d}^{\mathrm{unocc}} \eta_{i_d \to i d'}^{E_n} \left(C_{i_d}^{\delta} C_{i'_d}^{\gamma} + C_{i_d}^{\gamma} C_{i'_d}^{\delta} \right) +$$

$$+\sum_{i_d}^{\mathrm{occ}}\sum_{i'_d}^{\mathrm{unocc}}(\eta^{E_n}_{i_d\to i'_d})^2\left[2\sum_{f_d}^{\mathrm{occ}}C^{\delta}_{f_d}C^{\gamma}_{f_d}-2\,C^{\delta}_{i_d}C^{\gamma}_{i_d}+C^{\delta}_{i'_d}C^{\gamma}_{i'_d}\right]+$$

$$+\sum_{l_d}^{\mathrm{occ}}\eta^{E_n}_{l_d\to i_d}(C^{\delta}_{i_d}C^{\gamma}_{l_d}+C^{\gamma}_{i_d}C^{\delta}_{l_d})+\sum_{l_d}^{\mathrm{occ}}(\eta^{E_n}_{l_d\to i_d})^2\left[2\sum_{f_d}^{\mathrm{occ}}C^{\delta}_{f_d}C^{\gamma}_{f_d}-C^{\delta}_{l_d}C^{\gamma}_{l_d}\right]+ \tag{47}$$

$$+\sum_{l_d,f_d}^{\mathrm{occ}}\eta^{E_n}_{l_d\to i_d}\,\eta^{E_n}_{f_d\to i_d}(C^{\delta}_{f_d}C^{\gamma}_{l_d}+C^{\gamma}_{f_d}C^{\delta}_{l_d})+\sum_{l'_d,f'_d}^{\mathrm{unocc}}\eta^{E_n}_{i_d\to l'_d}\,\eta^{E_r}_{i_d\to f'_d}(C^{\delta}_{l'_d}C^{\gamma}_{f'_d}+C^{\gamma}_{l'_d}C^{\delta}_{f'_d})\Big\}$$

The bond orders thus obtained could serve to calculate in a selfconsistent treatment the changes which occured after complexing in the geometry of both molecules.

3. STABILIZATION ENERGY

A considerable amount of effort has been devoted to construct a satisfactory model describing the weak interactions responsible for the stabilization of molecular complexes.[21,23-27] Our purpose is to examine the relative contributions of Coulomb, polarization and charge transfer energies in determining the binding energy.

Other contributions, like dispersion interaction, van der Waals and quadrupole-induced dipole interaction, solvatation effects, have not been taken into account, though they may make non-negligible contribution to the ground state properties.

The stabilization energy of an even electron donor-acceptor system can be written in the following form:

$$\Delta W = W_{N_0}-(E^0_D+E^0_A) \tag{48}$$

Thus,

$$\Delta W = E^{(1)}_{N_0}+E^{(2)}_{N_0}+\sum_{E_n}^{\mathrm{all}}\frac{|H_{N_0E_n}|^2}{E_{N_0}-E_{E_n}}=\sum_{\delta,\rho}(q_\delta-Z_\delta)(q_\rho-Z_\rho)(\delta\delta|\rho\rho)+$$

$$+1/2\sum_{\delta<\gamma}\{\pi_{\delta\delta}(\Delta\alpha_\delta)^2+2\pi_{\delta\gamma}\,\Delta\alpha_\delta\,\Delta\alpha_\gamma\}+\sum_{\rho<\varphi}\{\pi_{\rho\rho}(\Delta\alpha_\rho)^2+2\pi_{\rho\varphi}\,\Delta\alpha_\rho\,\Delta\alpha_\varphi)\}+ \tag{49}$$

$$+2\sum_{i_d}^{\mathrm{occ}}\sum_{j'_a}^{\mathrm{unocc}}\frac{(\sum_{\beta\delta}C^{\delta}_{i_d}C^{\rho}_{j'_a})^2\,\beta^2_{\delta\rho}}{E_{N_0}-E_{E,i_d\to j'_a}}+\mathrm{Re}$$

where

$$\mathrm{Re} = \sum_{i_d}^{\mathrm{occ}} \sum_{j'_a}^{\mathrm{unocc}} \times$$

$$\times \frac{\sum\limits_{\delta,\rho} 2\sqrt{2}\left[\sum\limits_{l_d \neq i_d}^{\mathrm{occ}} \sqrt{2}\, \eta^{E_n}_{l_d \to i_d} C^{\delta}_{l_d} C^{\rho}_{j'_a} + \sum\limits_{m'_a}^{\mathrm{unocc}} \sqrt{2}\, \xi^{E_n}_{j'_a \to m'_a} C^{\delta}_{i_d} C^{\rho}_{m'_a} + \right.}{E_{N_0} - E_{E,i_d \to j'_a}} + \cdots$$

$$\frac{\left. + \sum\limits_{i'_d}^{\mathrm{unocc}} \eta^{N_0}_{i_d \to i'_d} C^{\delta}_{i'_d} C^{\rho}_{j'_a} + \sum\limits_{j_a}^{\mathrm{occ}} \xi^{N_0}_{j_a \to j'_a} C^{\delta}_{i_a} C^{\delta}_{j_a} \right] C^{\delta}_{i_d} C^{\rho}_{j'_a} \beta^2_{\delta\rho}}{E_{N_0} - E_{E,i_d \to j'_a}}$$

Eq (49) shows that several cases may occur :
(1) both acceptor and donor are polar molecules or ions. In this case, the first term in (49) is preponderant in determining the stabilization energy. The decrease of this term with the increase of the distance is smaller than that of the last term, as $(\delta\delta \mid \rho\rho)$ diminishes slowlier than $\beta_{\delta\rho}$;
(2) wether the acceptor or the donor is a nonpolar molecule. In this case, the Coulomb term in (49) vanishes and the stabilization energy is given by the polarization and resonance term. The relative magnitude of these terms depends on :

(a) the local symmetry of the donor's and acceptor's molecules ;

(b) the overall symmetry of the complex ;

(c) the distance between the donor and the acceptor in the equilibrium state ;

(d) the magnitude of the denominators in (49).

(3) If both the donor and the acceptor are unpolar molecules, the stabilization energy is entierly due to the third term in (49). One must note that not only the first *CT* state, which gives the characteristic CT band, contributes to the stabilization energies ; as other authors pointed out, [18,26] the other *CT* states with higher energies might also play a decisive role. Several cases may occur when the symmetry of the complex prevents the first *CT* state from mixing with the ground state and the stabilization energy is entirely due to the contribution of upper *CT* states. (As it will be shown in paper II of this series, this is the case of halogen-aromatic hydrocarbon complexes).

This is why attempts to find a direct correlation between the experimental stabilization energy and the first ionization potential failed in numerous cases. [6]

(4) If degeneracy occurs between the ground and the first *CT* state $E_{N_0} = E_{E_n} = \varepsilon$ one gets instead of (49) the following formula :

$$\Delta W = \Delta E^{(1)}_{N_0} + \Delta E^{(2)}_{N_0} + H_{N_0 E_n} + 1/2 \sum_{N_k \neq N_0}^{\mathrm{all}} \frac{|H_{N_k E_n}|^2}{(\varepsilon - E_{N_k})} + 1/2 \sum_{E_m \neq E_n}^{\mathrm{all}} \frac{|H_{N_0 E_m}|^2}{(\varepsilon - E_m)} \tag{50}$$

One must note that the calculated stabilization energies have only a relative meaning : they will allow (a) to make a choice between several possible nuclear configurations of the molecular complex and (b) to find the relative order of stability in a series of molecular complexes when either the donor or the acceptor is kept the same.

4. OSCILLATOR STRENGTHS

In order to calculate the oscillator strength for a transition between $\Xi_{\mathcal{N}_0}$ and $\Xi_{\mathcal{E}_m}$ states, one should calculate the transition moment $\mu_{\mathcal{N}_0 \mathcal{E}_m}$ If $\Xi_{\mathcal{N}_0}$ is given by eq (35) and $\Xi_{\mathcal{E}_m}$ by

$$\Xi_{E_m} = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum\limits_{N_k} b_{N_k}^2}} \left[\Psi_{E_m} + \sum_{N_k \neq N_0}^{\text{all}} b_{N_k} \Psi_{N_k} \right] \tag{51}$$

one gets the following expression for $\mu_{\mathcal{N}_0 \mathcal{E}_m}$:

$$\mu_{\mathcal{N}_0 \mathcal{E}_m} = \frac{1}{\sqrt{1 + \sum\limits_{E_n} a_{E_n}^2}\sqrt{1 + \sum\limits_{N_k} b_{N_k}^2}} \left[\mu_{N_0 E_n} + a_{E_m} \mu_{E_m E_m} + \right.$$

$$\left. + \sum_{E_n \neq E_m} a_{E_n} \mu_{E_n E_m} + \sum_{N_k = N_0} b_{N_k} \mu_{N_0 N_k} + \sum_{E_n}^{\text{all}} \sum_{N_k = N_0}^{\text{all}} a_{E_n} b_{N_k} \mu_{E_m N_k} \right] \tag{52}$$

Mulliken[1] assigned the intensity of the *CT* band to the first and second term in (45). Murrell[8-9] pointed out in a simplified treatment the special importance of the fourth term due to the excited states of the basic molecules. In our treatment, which neglects overlap integrals, the first and the last term in (52) vanish and the transition moment is given by the remaining three terms. Special attention should be paid to the contribution of the third term in (52), which appears if more than a single CT state is taken into account. This term, which was neglected up to the present is of the same order of magnitude as the fourth one and therefore plays an important role in determining the intensity of the CT band.

One must note that the calculated stabilization energies have only a relative meaning; they will allow (a) to make a choice between several possible nuclear configurations of the molecular complex and (b) to find the relative order of stability in a series of molecular complexes when either the donor or the acceptor is kept the same.

4. OSCILLATOR STRENGTHS

In order to calculate the oscillator strength for a transition between Ψ_N and Σ states, one should calculate the transition moment, [illegible]. If [illegible] is given by eq. [illegible] and [illegible] by

$$[illegible]$$

one gets the following expression for [illegible]:

$$[illegible]$$

Mulliken [illegible] assigned the intensity of the CT band to the first and second term in [illegible]. Murrell [illegible] pointed out in a simplified treatment the special importance of the fourth term due to the excited states of the two molecules. In our treatment, which neglects overlap integrals, the first and the last term in [illegible] vanish and the transition moment is given by the remaining three terms. Special attention should be paid to the contribution of the third term in [illegible], which appears if more than a single CT state is taken into account. This term, which was neglected up to the present, is of the same order of magnitude as the fourth one and therefore plays an important role in determining the intensity of the CT band.

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1841 – 1847 (1971)

A PERTURBATION TREATMENT OF MOLECULAR COMPLEXES. II

HALOGEN-ARMATIC HIDROCARBON COMPLEXES

MARIANA DOBRESCU

Physical Chemistry Laboratory University of Bucharest, Bd. Republicii 13, Bucharest
Romania

Received June 21, 1971

The charge transfer spectra, oscillator strengths and stabilization energies were calculated for a series of halogen-aromatic hydrocarbons complexes, using a method described in a previous paper. The dipole moment of the benzene-iodine complex was also calculated. The results were compared with the experimental data and a satisfactory agreement was found.

INTRODUCTION

The benzene-iodine complex has already been subject to several theoretical treatments [1–9]; various methods have been employed to calculate its stabilization energy, dipole moment and charge transfer (CT) spectrum. There are nevertheless some insufficiently clarified points, for instance the assignment of the CT transition: Aono[2] and Fukui [4] have considered that the charge transfer takes place from the donor's second occupied MO, whereas other authors [3,10] assigned the CT band to an electronic transition from the highest occupied orbital. If the validity of the latter is proved, one has to recalculate the CT band and to explain the stability of the complex.

---

[1] R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952);

[2] S. Aono, *Progr. Theor Phys.*, **22**, 313 (1959);

[3] H. Murakamy, *Bull. Chem. Soc.. Japan*, **28**, 577 (1955); **28**, 581 (1955).

[4] K. Fukui, A. Imamura, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 33 (1962).

[5] L. E. Orgel and R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4839 (1957).

[6] W. B. Person, *J. Chem. Phys.*, **38**, 109 (1963).

[7] J. L. Lippert, M. W. Hanna and P. J. Trotter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 4035 (1969).

[8] M. W. Hanna, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 285 (1968).

[9] J. R. Le Févre, D. W. Randford and P. J. Stiles, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 1297.

[10] R. S. Mulliken, *J. chim. Phys.*, **61**, 21 (1964).

It would also be interesting to find out to what extent the I_2^- ion is polarized by benzene $^+$ in the charge transfer state and to calculate the dipole moment of the complex in the ground state.

Attention should be paid from the same points of view to other halogen-aromatic hydrocarbon complexes ; we should give an explanation for the increase of the stability, as well as for the *CT* band intensity decreasing with the increase of the size of the donor. [11]

The general features of the present treatment are those presented in paper I of this series [12]; the CT spectra and stabilization energies of a series of halogen aromatic-hydrocarbon complexes were calculated and the results were compared to the available experimental data ; the dipole moment of the benzene-iodine complex, whose value was experimentally known,[13] was also calculated.

1. CHARGE TRANSFER SPECTRA

The CT spectra were calculated for seven halogen-aromatic hydrocarbon complexes.

In treating these complexes, we used the axial model whose validity has been proved by IR [14] and X-ray [15–17] studies. The main geometrical data used for benzene-halogen complexes, are given in table 1. In treating anthracene and phenanthrene complexes, we considered that the halogen molecule points axially to the center of the central ring, as any other configurations led to smaller stabilization energies.

The charge transfer takes place from the occupied orbitals of the hydrocarbon molecule to the strongly antibonding σ_u $(5p)$ MO of the halogen molecule. Like others author [1,2,4] we considered that from the valence orbitals of the halogen molecule, only σ_g $(5p)$ and σ_u $(5p)$ do participate in forming donor-acceptor complexes.

According to Eqs (39) and (51) in part I, the wave function of the benzene-Hal_2 complex in its ground and CT states are given by :

$$\Xi_{\mathcal{N}_0} = \frac{1}{(1 + a_{E_2}^2)^{1/2}} [\psi_{N_0} + a_{E_2} \psi_{E_2}] \tag{1}$$

$$\Xi_{\mathcal{E}_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{E_1'} + \psi_{E_1''}] \tag{2}$$

$$\Xi_{\mathcal{E}_2} = \frac{1}{(1 + b_{N_0}^2)^{1/2}} [\psi_{E_2} + b_{N_0} \psi_{N_0}] \tag{3}$$

---

[11] L. J. Andrews and R. M. Keefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4500 (1952).

[12] M. Dobrescu, *Rev. Roumaine Chim.*, to be published. This paper is called "I" of the present series.

[13] G. Briegleb, "Elektronen Donator-Acceptor Komplexe", Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961.

[14] E. Fergusson *J. chim- Phys.*, **61**, 257 (1964).

[15] O. Hassel and K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1146 (1958).

[16] O. Hassel and K. O. Stromme, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1781 (1959).

[17] O. Hassel, *Mol. Phys,*, **1** 2141 (1958).

where the subscripts E_1' and E_2'' indicate the degenerated states arising from the promotion of an electron from one of the benzene E_{1u} MO's to the $\sigma_u(5p)$ orbital of the halogen molecule, and the subscript E_2 the state obtained by promoting an electron from the benzene A_{1a} MO. Owing to the great symmetry of the complex (C_{6v} point group) $\psi_{E_1'}$, and $\psi_{E_1''}$ are degenerated and do not mix either with ψ_{N_0} and ψ_{E_2}, or with any of the excited ψ_{N_K} states. According to eqs. (8) and (24) in part I, ψ_{N_0}, ψ_{E_1} and ψ_{E_2} are given by :

$$\psi_{N_0} = \frac{1}{\sqrt{n_{N_0}}} [\psi^0_{N_0}(\mathrm{Ar\,Hal_2}) + \sum_i \eta_i^{N_0} \psi_i^{N_0} (\mathrm{A_r^* Hal_2}) + \xi_j^{N_0} \psi_j^{N_0}(\mathrm{ArHal_2^*})] \tag{4}$$

$$\psi_{E_1} = \frac{1}{\sqrt{n_{E_1}}} [\psi^0_{E_1}(\mathrm{A_r^+\,Hal_2^-}) + \sum_i \eta_i^{E_1} \psi_i^{E_1} (\mathrm{A_r^{+*}\,Hal_2^-}) + \xi_j^{E_1} \psi_j^{E_1}(\mathrm{A_r^+\,Hal_2^{-*}})] \tag{5}$$

$$\psi_{E_2} = \frac{1}{\sqrt{n_{E_2}}} [\psi^0_{E_2}(\mathrm{A_r^+\,Hal_2^-}) + \sum_i \eta_i^{E_2} \psi_i^{E_2} (\mathrm{A_r^{+*}\,Hal_2^-}) + \xi_j^{E_2} \psi_j^{E_3}(\mathrm{A_r^+\,Hal_2^{-*}}) \tag{6}$$

Since both benzene and $\mathrm{Hal_2}$ are unpolar molecules all the $\eta_i^{N_0}$ and ξ_j^{0N} will vanish ; for symmetry reasons $\eta_i^{E_1}$ and $\eta_i^{E_2}$ will also be zero . We assigned the *CT* band which appears in the spectrum of benzene-$\mathrm{Hal_2}$ complexes to a $\mathcal{N}_0 \rightarrow \mathcal{E}_1$ transition. This transition is allowed by the symmetry of the complex and is polarized at right angles to the Hal-Hal axis. A similar assignment was made in case of the molecular complexes of naphthalene, phenanthrene, anthracene with halogens. A proof for our assignment could be the well known fact that, in a given series of aromatic hydrocarbon-halogen complexes, the frequency of the *CT* band is almost proportional to the first ionization potential of the donor.[18] In calculating the CT transitions for the seven halogen-aromatic hydrocarbon complexes we used the vertical electron affinities[6] of halogen molecules and vertical ionization potentials of aromatic hydrocarbons,[13,19] which are presented in Table 1 and Table 2. The upper ionization potentials were calculated by adding the energy difference between the upper and the first SCF MO to the first ionization potential.

In order to simplify the calculations we made the assumption of formal neglect of differential overlap. The bielectronic repulsion integrals were calculated using Klopman's method.[20] In calculating the resonance integrals β_{cx} we used Mullikan's formula :

$$\beta_{cx} = \frac{1 + S_{cc}}{1 + S_{cx}} \cdot \frac{S_{cx}}{S_{cc}} \cdot \beta_{cc} \tag{7}$$

---

[18] J. McConnel, J. S. Ham, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **21**, 66 (1953).

[19] R. W. Kiser, "Introduction to Mass Spectrometry and its Applications", Prentice Hall, Inc.

[20] G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4550 (1964).

where the overlap integrals S_{cx} were evaluated after Mulliken, Rieke, Orloff and Orloff.[21]

Table 1

Geometrical data and electron affinities

Hal_2	r_e (Å)	R (Å)	A_{Hal_2} (eV)
Cl_2	1.99	3.28	1.5
Br_2	2.28	3.36	1.7
I_2	2.67	3.5	2.0

Table 2

Ionization potentials of aromatic hydrocarbons

Donor	Benzene	Naphthalene	Anthracene	Phenanthrene
I_v (eV)	9.25	8.12	7.4	7.8

The results obtained for the first *CT* band of the seven complexes are presented in table 3; they are in a satisfactory agreement with the experimental data.[22-28]

Table 3

Experimental and calculated CT spectra

Ar$-$Hal$_2$	λ_{calc}	λ_{exp}
Benzene-I_2	276	297[22], 287[23], 290[24], 292[11], 274*
Benzene-Br_2	271	292[25], 276*
Benzene-Cl_2	266	278[26]
Naphthalene-I_2	348	360[11]
Naphthalene-Br_2	336	346[27]
Anthracene-I_2	431	430[28]
Phenanthrene-I_2	379	378[28]

***) These values were corrected in order to take into account the solvent effect.[2]**

---

[21] R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff and H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).

[22] H. A. Benesi, Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).

[23] S. H. Hastings, J. L. Franklin, J. C. Schiller and F. A. Matsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2900 (1953).

[24] J. S. Ham, J. R. Platt and McConnel, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1301 (1951).

[25] R. M. Keefer and L. J. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4667 (1950).

[26] J. L. Andrews and R. M. Keefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 462 (1951).

[27] N. W. Blake, H. Winston and J. A. Patterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4437 (1951).

[28] R. B. Battacharya and S. Basu, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1286 (1958).

The oscillator strengths for these charge transfer bands can be estimated by means of the equation:

$$f_t = 4.707 \times 10^{-7}\ \nu_{\max}\ \mu^2_{\mathcal{E}_1\mathcal{N}_0} \tag{8}$$

$\mu_{\mathcal{E}_1\mathcal{N}_0}$, the transition dipole moment associated with the $\mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{N}_0$ transition was calculated as shown in part I. It should be noted that except for the phenanthrene-I_2 complex the decisive part in determining the magnitude of the transition dipole moment is played by the third term in eq. (52). The calculated oscillator strength (table 4) decreases with the increase in the size of the aromatic hydrocarbon, a fact which is in accordance with the available experimental data. The theoretical oscillator strengths are nevertheless much smaller than the experimental ones. In order to explain this discrepancy one should make use of Mulliken's theory about contact charge transfer. [5] In the case of contact charge transfer, where no definite complex can be isolated, statistical collision pairing can give an appreciable transition moment; thus, the intensity due to the complex formation is much smaller than the one observed.

Table 4

Oscillator strenghts for aromatic hydrocarbon complexes

$Ar-Hal_2$	$f_{theor}(Ar-Hal_2).10^2$	$\dfrac{f_{theor}(Ar-Hal_2)}{f_{theor}(Bz-I_2)}$	$\left(\dfrac{f_{exp}(Ar-Hal_2)}{f_{exp}(Bz-I_2)}\right)$
Benzene-I_2	0.972	1	1
Benzene-Br_2	0.817	0.840	0.817
Benzene-Cl_2	0.312	0.321	0.634
Naphthalene-I_2	0.143	0.147	0.117
Anthracene-I_2	0.010	0.010	0.061
Phenanthrene-I_2	0.001	0.001	0.005

2. CHARGE DISTRIBUTION AND DIPOLE MOMENT OF BENZENE-IODINE COMPLEX

As shown in part I of this series, the charge densities of the donor's and acceptor's atoms in the ground state are given by:

$$q_\delta^{\mathcal{N}_0} = \frac{1}{1 + a^2_{E_2}}\left[p^{N_0}_{\sigma\sigma} + a^2_{E_2}\, p^{E_2}_{\sigma\sigma}\right];\quad q_\rho^{N_0} = \frac{1}{1 + a^2_{E_2}}\left[p^{N_0}_{\rho\rho} + a^2_{E_2}\, p^{E_2}_{\rho\rho}\right] \tag{9}$$

If $p_{\sigma\sigma}^{E_2}$ and $p_{\rho\rho}^{E_2}$ are calculated according to eqs (41) — (44) of part I, one gets the results presented in figure 1; it is worth noting that the charge transfer is asymmetrical in respect to the iodine molecule; thus, as shown in figure 1, the I_2^- ion is polarized by the field of benzene$^+$. The charge densities in the ground state of the complex $q_\sigma^{\mathcal{N}_0}$ and $q_\rho^{\mathcal{N}_0}$ are presented in figure 2. In this state, the iodine molecule is polarized to a negligibly small extent.

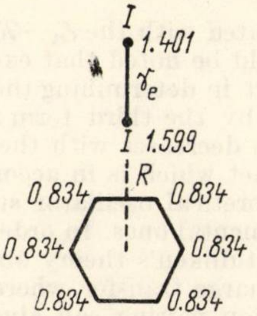


Fig. 1.— Charge densities of benzene-I_2 complex in the E_2 state.

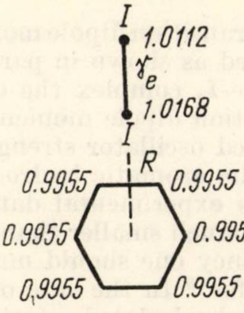


Fig. 2. — Charge densities of benzene-I_2 complex in the ground state $\mathcal{N}_0$.

The dipole moment of the complex $\mu_{\mathcal{N}_0}$ can be estimated by means of the equation:

$$\mu_{\mathcal{N}_0} = \frac{1}{(1 + a_{E_2}^2)^2} \left[\mu_{N_0} + a_{E_2}^2 \, \mu_{E_2}\right] \qquad (10)$$

In this way one gets the value 0.614 D which is in an excellent agreement with the experimental one (0.60 D) [13].

3. STABILIZATION ENERGIES

The stabilization energies of a variety of complexes formed by aromatic hydrocarbons and halogen molecules have been evaluated using eq (49) of part I. Since in all cases both the donor and the acceptor were unpolar molecules, the stabilization energies were entierly due to the resonance between the ground and the CT states of the same symmetry species. It is worth noting that, except the phenantrene I_2 complex, the E_1 state does not interact with N_0'; thus, upper CT states will contribute to the stabilization of the complex although their accompanying CT bands may be hidden beneath the absorption bands of the two components.

The calculated stabilization energies are given in table 5. Though their absolute values are higher than the experimental formation heats the relative order of stability is (except in the case of the anthracene I_2 complex) in good agreement with the available experimental data.

In the case of phenantrene-I_2 and anthracene-I_2 complexes, the stabilization energies were calculated for several possible nuclear configurations. In both cases, the most stable configuration was found to be the one with the halogen pointing towards the center of the central ring.

Table 5

Calculated stabilization energies for halogen-aromatic hydrocarbon complexes

Ar–Hal_2	$\Delta W_{calc(kcal/mol)}$
Benzene-I_2	4.78
Benzene-Br_2	3.73
Benzene-Cl_2	1.41
Naphthalene-I_2	4.87
Anthrachene-I_2	4.41
Phenanthrene-I_2	4.90

It should be noted that the calculated stabilization energies have only a relative meaning, as, just as in part I of this series, we neglected the solvatation effects, the dispersion energy, Van der Waals and quadrupole induced dipole interactions; these contributions can also have a part in determining the magnitude of the binding energy.

Revue Roumaine de Chimie, 16, 12, 1849–1854 (1971)

DETERMINATION OF FORMATION CONSTANTS AND THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF THE ALUMINIUM ION CHELATES WITH CHROMOTROPIC ACID

T. GOINA, LUCIA BOCANICIU and MARIA OLARIU

Laboratory of Inorganic Chemistry, Medical and Pharmaceutical Institute,
Str. Gh. Marinescu 38, Tirgu Mureş, Romania

Received March 8, 1971

The potentiometric titration of aqueous solutions of $AlCl_3$ and chromotropic acid (H_4Crmt) with NaOH, shows the formation of several soluble compounds in the molar ratio $H_4Crmt : Al^{3+} = 1{,}2$ and 3 within the pH range from 7.75 to 10.05. The stability constants were calculated at three different temperatures, using Bjerrum's method. The corresponding thermodynamic functions have been calculated. The formation heat ΔH_1 for the 1 : 1 chelate was also determined experimentally.

There are only a few studies concerning the interaction of chromotropic acid with some metallic ions. Former studiers [1,2] have dealt with MoO_4^{2-} and Al^{3+}.

The chelating capacity of chromotropic acid is due to their phenol functions of peri sites.

The present paper is a continuation of our former research concerning the formation of Al^{3+} chelates with polyphenols and relaed derivatives. [3–5]

EXPERIMENTAL

To estimate the stability of the complexes of Al^{3+} with chromotropic acid we have employed the well known potentiometric Bjerrum's method.

The measurements were made at 293.16° K, 303.16° K and 313.16° K. In all cases the ionic strength μ was kept constant at 0.2 with KCl. The measurements were carried out with an elec-

---

[1] S. I. Snaiderman and V. P. Serstiuk, *Zhur. neorg. Khim.*, **8**, 457 (1963).

[2] L. Havelkova and M. Bartusek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **34**, 3722 (1969).

[3] T. Goina, L. Bocaniciu and M. Olariu, *Revista Medicală*, **15**, 326 (1969).

[4] T. Goina, M. Olariu and L. Bocaniciu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1049 (1970).

[5] T. Goina and M. Olariu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1547 (1970).

tronic pH-meter MV 11 (Clamann Grahnert) equipped with calomel – glass electrodes. The temperatures were kept constant by using a Höppler Ultrathermostat U–10.

The presumably involved equilibria in the system are as follows:

$$H_2Crmt^{2-} + OH^- \rightleftarrows HCrmt^{3-} + H_2O \qquad \text{I}$$

$$HCrmt^{3-} + Al^{3+} + OH^- \rightleftarrows AlCrmt^{1-} + H_2O \qquad \text{II}$$

$$AlCrmt^{1-} + HCrmt^{3-} + OH^- \rightleftarrows Al(Crmt)_2^{5-} + H_2O \qquad \text{III}$$

$$Al(Crmt)_2^{5-} + HCrmt^{3-} + OH^- \rightleftarrows Al(Crmt)_3^{8-} + H_2O \qquad \text{IV}$$

and taking into account the experimental data we calculated the values which enabled us to draw the formation curves for successive chelates. These data are given in tables 1,2 and 3, while the formation curves are represented in figure 4(1,2,3). They were used for the immediate determination of pk_2 and pk_3. The value of pk_1 was calculated by means of the equation:

$$\log k_1 = 3 \log k_2 - (\log k_1 + \log k_3).$$

Table 4 includes $\log k_1$, $\log k_2$ and $\log k_3$ as well as $\log \beta = \log k_1 . k_2 . k_3$ at the three working temperatures.

The free energy of the reaction at $T = 303.16°$ K, was calculated by means of the relation:

$$\Delta G = -RT \ln \beta$$

For calculating the enthalpy and entropy of the reaction we plotted $\log \beta$ *versus* $1/T$ according to Van't Hoff's isochore:

$$\log \beta = -\Delta H/2.303 \ RT + \Delta S/2.303 \ R,$$

the slope of this graph $-\Delta H/4.57$ enabled us to calculate ΔH and the intercept gives ΔS.

Figure 5 shows this procedure and table 5 gives the values thus calculated.

To have a corroboration of these results we determined directly the enthalpy of the reaction of $AlCl_3$ 0.25 M and the disodium salt of the chromotropic acid 0.25 M. We obtained the value $\Delta H = -4.24$ kcal.mole^{-1}, which is in good agreement with the calculated value of ΔH_1 for the 1 : 1 chelate ($\Delta H_1 = -4.62$ kcal.mole^{-1}).

The statistical interpretation of the experimental data by means of the least squares method provides the following equation of regression:

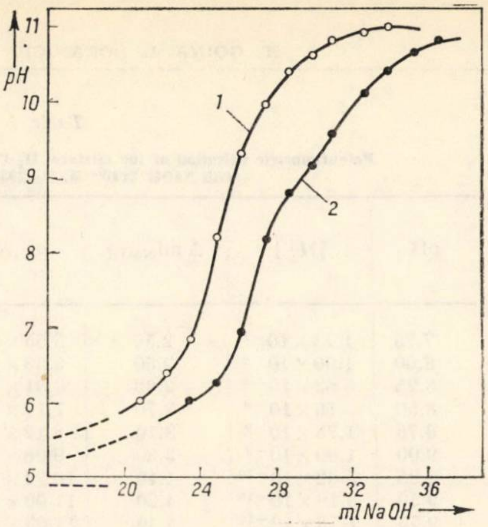
$$\log \beta = -(24.9 \pm 2)\ 10^2 . 1/T + (33 \pm 0.6)$$

$$r = -0.999 \text{ and } S_0 = \pm 0.078.$$

The slope of regression line, gives the values $\Delta H = -11.4 \pm 1$ kcal.mole^{-1} in good agreement with that calculated from experimental data.

Fig. 1. — Potentiometric titration with NaOH 2×10^{-2} M a 25 ml of the solutions:

1, chromotropic acid 2×10^{-2} M;
2, chromotropic acid 2×10^{-2} M + $AlCl_3$ 2×10^{-3} M; $T = 293.16^{0}$ K.



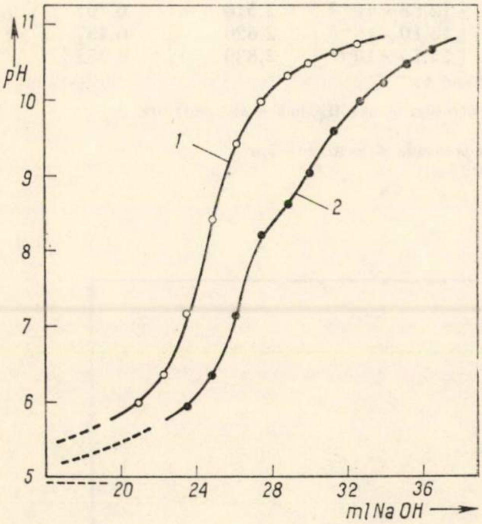


Fig. 2. — Potentiometric titration with NaOH 2×10^{-2} M a 25 ml of the solutions:

1, chromotropic acid 2×10^{-2} M;
2, chromotropic acid 2×10^{-2} M + $AlCl_3$ 2×10^{-3} M; $T = 303.16^{0}$ K.

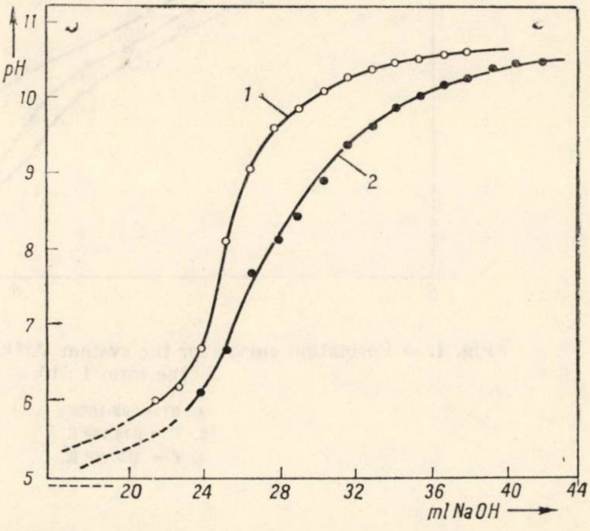


Fig. 3. — Potentiometric titration with NaOH 2×10^{-2}M a 25 ml of the solutions:

1, chromotropic acid 2×10^{-2} M;
2, chromotropic acid 2×10^{-2} M + + $AlCl_3$ 2×10^{-3} M; $T = 313.16$ K.

Revue Roumaine de Chimie, 16, *12*, 1849–1854 (1971)

Table 1

Potentiometric titiration of the mixture H_4 Crmt $2x10^{-2}$M + $AlCl_3$ $2x10^{-3}$M with NaOH $2x10^{-2}$M. $T=293.16°K; \mu=0.2$

pH	$[H^+]$	$\Delta\, ml_{NaOH}$	n_{NaOH}	$\bar{n} = \frac{n_{NaOH}}{n_{Me}}$	$p[Crmt^{4-}]$
7.75	1.78×10^{-8}	2.50	5.55×10^{-5}	1.110	8.903
8.00	1.00×10^{-8}	2.50	5.55×10^{-5}	1.110	8.623
8.25	5.62×10^{-9}	2.60	6.81×10^{-5}	1.362	8.384
8.50	3.16×10^{-9}	2.70	7.17×10^{-5}	1.434	8.197
8.75	1.78×10^{-9}	3.10	8.12×10^{-5}	1.642	7.907
9.00	1.00×10^{-9}	3.80	9.96×10^{-5}	1.992	7.676
9.25	5.62×10^{-10}	4.10	10.74×10^{-5}	2.148	7.441
9.50	3.16×10^{-10}	4.20	11.00×10^{-5}	2.200	7.194
9.75	1.78×10^{-10}	4.40	11.53×10^{-5}	2.306	6.733
10.00	1.00×10^{-10}	4.80	12.58×10^{-5}	2.516	6.701
10.25	5.62×10^{-11}	5.00	13.10×10^{-5}	2.620	6.487
10.50	3.16×10^{-11}	5.40	14.15×10^{-5}	2.830	6.252

The meaning of the size of the tables 1,2 and 3 :

$\Delta\, ml_{NaOH}$ = ml NaOH surplus for the titration of the H_4Crmt + $AlCl_3$ mixture

^{n}NaOH = amount NaOH moles.

$\bar{n}$ = mean number of the moles of the ligands engage of the Al^{3+} – ion·

^{n}Me = amount of moles Al^{3+} = 5×10^{-5}

$p(Crmt^{4-}) = -\log(Crmt^{4-})$.

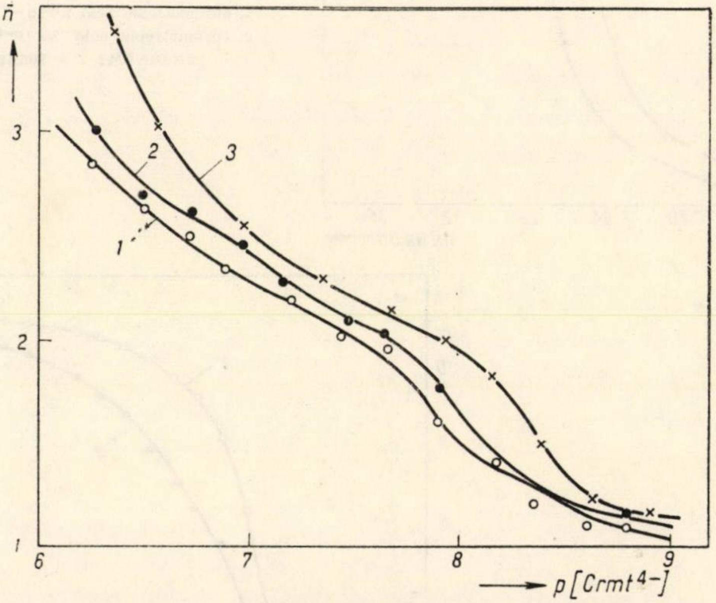


Fig. 4. — Formation curves for the system Al^{3+} — chromotropic acid in the ratio 1 : 10.

1. $T = 293.16°K$;
2. $T = 303.16°K$;
3. $T = 313.16°K$.

Table 2

Potentiometric titration of the mixture H_4Crmt 2×10^{-2} M + $AlCl_3$ 2×10^{-3} M with NaOH 2×19^{-2}M.
$T = 303.16^0$ K; $\mu = 0.2$

pH	$[H^+]$	Δml_{NaOH}	n_{NaOH}	$\overline{n} = \frac{n_{NaOH}}{n_{Me}}$	$p[Crmt^{4-}]$
7.75	1.78×10^{-8}	2.30	5.80×10^{-5}	1.16	8.742
8.00	1.00×10^{-8}	2.35	5.19×10^{-5}	1.18	8.733
8.25	5.62×10^{-9}	2.40	6.05×10^{-5}	1.21	8.378
8.50	3.16×10^{-9}	3.20	8.05×10^{-5}	1.61	8.145
8.75	1.78×10^{-9}	3.45	8.70×10^{-5}	1.76	7.914
9.00	1.00×10^{-9}	4.15	10.45×10^{-5}	2.09	7.638
9.25	5.62×10^{-10}	4.30	10.72×10^{-5}	2.14	7.442
9.50	3.16×10^{-10}	4.40	11.09×10^{-5}	2.22	7.197
9.75	1.78×10^{-10}	4.90	12.32×10^{-5}	2.46	6.975
10.00	1.00×10^{-10}	5.15	12.98×10^{-5}	2.59	6.733
10.25	5.62×10^{-11}	5.30	13.35×10^{-5}	2.67	6.495
10.50	3.16×10^{-11}	6.00	15.10×10^{-5}	3.02	6.274

Table 3

Potentiometric titration of the mixture H_4Crmt 2×10^{-2} M + $AlCl_3$ 2×10^{-3} M with NaOH 2×10^{-2} M
$T = 313.16^0$ K; $\mu = 0.2$

pH	$[H^+]$	Δml_{NaOH}	n_{NaOH}	$\overline{n} = \frac{n_{NaOH}}{n_{Me}}$	$p[Crmt^{4-}]$
7.75	1.78×10^{-8}	1.78	4.35×10^{-5}	0.87	8.89
8.00	1.00×10^{-8}	2.30	5.87×10^{-5}	1.17	8.64
8.25	5.62×10^{-9}	2.90	7.40×10^{-5}	1.48	8.40
8.50	3.16×10^{-9}	3.60	9.20×10^{-5}	1.84	8.16
8.75	1.78×10^{-9}	4.00	10.20×10^{-5}	2.04	7.94
9.00	1.00×10^{-9}	4.20	10.70×10^{-5}	2.14	7.69
9.25	5.62×10^{-10}	4.30	10.95×10^{-5}	2.19	7.46
9.50	3.16×10^{-10}	4.50	11.45×10^{-5}	2.29	7.35
9.75	1.78×10^{-10}	5.00	12.75×10^{-5}	2.55	6.98
10.00	1.00×10^{-10}	5.00	12.75×10^{-5}	2.55	6.82
10.25	5.62×10^{-11}	6.00	15.30×10^{-5}	3.06	6.55
10.50	3.16×10^{-11}	6.80	17.35×10^{-5}	3.47	6.35

Table 4

Formation constants and log β at working temperatures

$T°$	393.16			303.16			313.16		
log K	log k_1	log k_2	log k_3	log k_1	log k_2	log k_3	log k_1	log k_2	log k_3
	9.12	7.97	6.71	9.57	8.24	6.91	9.73	8.39	7.05
log β	23.80			24.72			25.17		

Table 5

Thermodynamic functions for the system $H_4Crmt - Al^{3+}$

ΔG kcal. mole^{-1}	ΔH_1 kcal. mole^{-1}	ΔH_2 kcal. mole^{-1}	ΔH_3 kcal. mole^{-1}	ΔH kcal. mole^{-1}	ΔS cal. mole$^{-1} \cdot K^{-1}$	ΔH from thermal data kcal mole^{-1}
−34.23	−4.62	−3.18	−2.56	−11.12	+149.50	−4.24

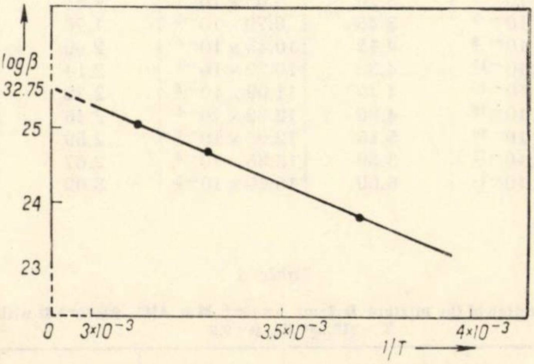


Fig. 5. — Variation of the log ß against $1/T$.

DISCUSSION

A relatively close stability of the chelates pointed out, ensues from the successive formation constants calculated by means of Bjerrum's method.

The ΔH value obtained by measurements of reaction heats equal to −4.24 kcal. mole^{-1}, differs from the total ΔH value calculated by the potentiometric data equal to −11.12 kcal. mole^{-1}, but it is almost identic with the ΔH_1 value corresponding to the formation of the 1 : 1 chelate equal to − 4.62 kcal.mole^{-1}.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1855–1860 (1971)

THE REACTIONS OF ETHOXYTITANIUM CHLORIDES WITH MONOETHANOLAMINE

D. NEGOIU and ANGELA KRIZA

Department of Inorganic Chemistry, University of Bucharest, Splaiul Independenţei 89,
Bucharest, Romania

Received July 12, 1971

The reactions of several ethoxytitanium chlorides with monoethanolamine were studied and different methods of analysis were tried and checked with satisfactory results.

The capacity of titanium alkoxides to react with different substances acting on bidentated ligands has been largely studied, but no data are found in the literature on the possibility of titanium chloroalkoxides to react with these substances.

The titanium chloroalkoxides can replace, in the reaction with ligands containing hydroxyl groups and nitrogen donor atoms, the alkoxi as well as the chlorine atoms, unlike the alkoxides. We have therefore decided to study the reactions of titanium trioxide, diethoxytitanium dichlorides and ethoxytitanium trichloride with monoethanolamine.

There are already given some data [1,2] on the reactions between some titanium alkoxides and 2-hydroxyethylamine, and which take place with the gradual substitution of alkoxi groups.

RESULTS AND DISCUSSION

The reactions of alkoxititanium chlorides with monoethanolamine were carried out in a ground-section installation in dry nitrogen. Separation of the synthetized products and removal of samples also occurred in dry nitrogen atmosphere. Among the methods of obtaining alkoxiti-

---

[1] D. M. Puri and R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, **39**, 447 (1962).

[2] E. V. Kuznetsov, E. K. Ignatieva and L. A. Emih, Zhur. Obshchei Khim., **10**, 2271 (1969).

tanium chloride mentioned by the literature[3–10] we have chosen those which do not lead to secondary products, or to the obtention of chloride mixtures. To bring about convenient yields, those metals underwent a series of improvements.

Ethoxytitanium trichloride reacts in an anhydrous benzene medium with monoethanolamine (MEA) in a 1 : 1 molar ratio releasing hydrochloric acid and forming a white-yellowish solid product, insoluble in organic solvents, very hygroscopic and hydrolysable, corresponding to the formula $Cl_2Ti(OC_2H_5).$, $(OCH_2CH_2NH_2)$ (I). In this compound titanium might have the coordination number 5 if it is not a dimer. The insolubility in organic solvents unfortunately did not allow to determine the molecular mass.

In the same conditions $Cl_3Ti(OC_2H_5)$ reacts with MEA in a 1 : 2 molar ratio forming compound $Cl_2Ti(OCH_2-CH_2NH_2)_2$(II) as a white-yellowish, solid product, instable when there are traces of humidity. The reaction of $Cl_3Ti(OC_2H_5)$ with 3 mol, 4 mol monoethanolamine excess does not result in the substitution of the second chlorine atom, the same dichlorinated product being always obtained.

$Cl_2Ti(OCH_2.CH_2-NH_2)_2$ was also obtained by the reaction of $Cl_2Ti(OC_2H_5)_2$ with MEA in a 1 : 2 molar ratio, a reaction taking place without HCl release, but setting free 2 mol of ethyl alcohol for every mol of formed product. By increasing the reaction ratio up to a MEA excess we were unable to replace a chlorine atom by an ethoxyamine.

The reaction of $Cl_2Ti(OC_2H_5)_2$ with monoethanolamine in a 1 : 1 ratio has led to the formation of compound I and the release of a single mol of ethyl alcohol for each $Cl_2Ti(OC_2H_5)_2$ mol unit in the reaction.

The reaction of $ClTi(OC_2H_5)_3$ with MEA in 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3 molar ratios takes place with the gradual replacing of the ethoxy groups, the release of corresponding mols numbers of ethyl alcohol and the formation of the compounds : $ClTi(OC_2H_5)_2(OCH_2.CH_2NH_2)$ (III) ; $ClTi(OC_2H_5)(OCH_2.CH_2NH_2)_2$ (IV) and $ClTi(OCH_2CH_2NH_2)_3$(V) as white-yellowish, solid products, responsive to athmospheric humidity, but stable in benzene, toluene, chloroform and ethyl alcohol.

---

[3] J. S. Jennings, W. Wardlow and J. R. Way, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 637.

[4] O. V. Naghina, R. H. Freidlina and A. N. Nesmeianov, *Izvest Akad. Nauk S.S.S.R.* Otdel. Khim. Nauk, 3, 327 (1950).

[5] A. N Nesmeianov, R. H. Freidlina and O. V. Naghina, *Izvest Akad. Nauk S.S.S.R.* Otdel. Khim. Nauk, 5, 518 (1951).

[6] O. V. Naghina, R. H. Freidlina, and A. N. Nesmeianov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.* Otdel. Khim. Nauk, 1, 74 (1952).

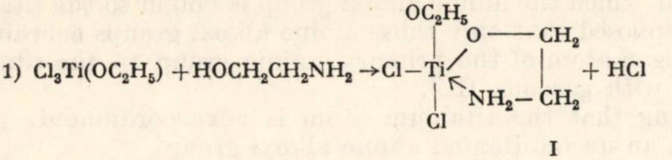
[7] A. N. Nesmeianov, R. H. Freidlina and O. V. Naghina, Izvest. Akad. *Nauk S.S.S.R.* Otdel. Khim. Nauk 6, 1037 (1952).

[8] D. C. Bradley, D. C. Hancock, N. Wardlaw, J. Chem. Soc., **1952**, 2733.

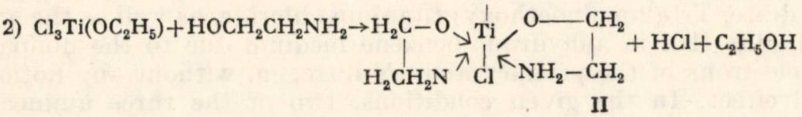
[9] A. N. Nesmeianov, E. M. Brainina and R. H. Freidlina, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* 2, 249 (1954).

[10] A. N. Nesmeianov, R. H. Freidlina, and E. M. Brainina Izvest. Akad. *Nauk S.S.S.R.*, Otdel. Khim Nauk, 6, 987 (1954).

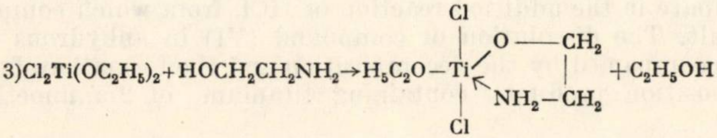
The reactions of ethoxytitanium chlorides with MEA may be presented by the following patterns:



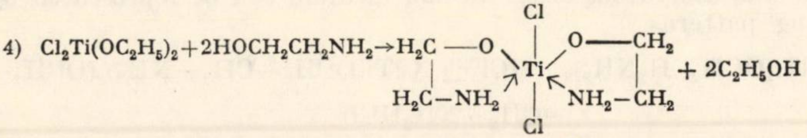
I



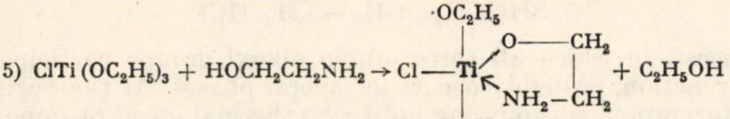
II



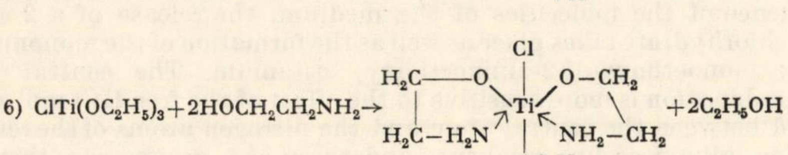
I



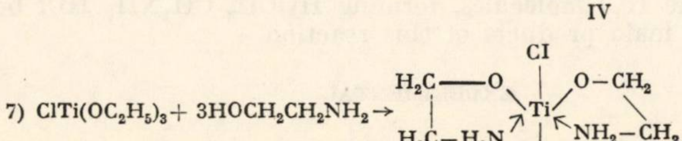
II



III



IV



V

As the IR spectra could not be carried out owing to the excessive sensitivity to humidity of these compounds, we have tried to prove chemically the way in which the amino alkoxi group is bound to the titanium atom. One has supposed that only those amino alkoxi groups coordinated through the nitrogen atom of the primary aminic group to the titanium atom, will react with gaseous HCl.

By admitting that the titanium atom is hexacoordinated, group (V) must contain an uncoordinated amino alkoxi group.

We know that 2-aminoethanol interacts easily in benzene and chloroform with HCl, with no positive thermal effect, and forms the respective chlorhydrate. Tri-(2-aminoethoxy) titanium chloride, as well as the aminoethanol adds HCl in anhydrous benzene medium due to the nonparticipating electrons of the primary amine's nitrogen, without any noticeable thermal effect. In the given conditions, two of the three aminoalkoxi groups, namely those forming coordinative bonds with the central atom, do not participate in the addition reaction of HCl, from which compound (VI) will result. The dissolution of compound (VI) in anhydrous ethyl alcohol was accompanied by the decomposition and the formation, besides other decomposition products containing titanium, of 2-aminoethanol chlorydrate.

The reaction between $ClTi(OCH_2CH_2NH_2)_3$ and HCl in anhydrous benzene and anhydrous ethyl alcohol medium can be represented by the following patterns :

$$ClTi(OCH_2CH_2NH_2)_3 + HCl \xrightarrow{C_6H_6} ClTi(OCH_2-CH_2-NH_2)_2(OCH_2-$$
$$-CH_2-NH_2HCl)$$

$$ClTi(OCH_2-CH_2-NH_2)_3 + 5HCl + C_2H_5OH \rightarrow Cl_3Ti(OC_2H_5) +$$
$$+ 3HOCH_2-CH_2-NH_2.HCl$$

This last process, in which all three amino alkoxi groups participate in the addition reaction, probably occurs in several phases. At the beginning we have the formation, without any noticeabe thermal effect of some compounds analogous to those obtained in benzene. In the second phase, under the influence of the molecules of the medium, the release of a 2-amino ethanol chlorhydrate takes place as well as the formation of the mononuclear product : monoethoxy-di(2-aminoethoxy) titanium. The central atom of this combination is more sensitive to the effect of the free HCl molecules. The bond between the central atom and the nitrogen atoms of the remaining amino alkoxi groups weakens, and these last groups can therefore interact with the HCl molecules, forming $HOCH_2\ CH_2NH_2.HCl$ besides $Cl_3Ti(OC_2H_5)$ as main products of this reaction.

EXPERIMENTAL

The reaction of $Cl_3Ti(OC_2H_5)$ with MEA in 1: 1 and 1 : 2 molar ratios

A quantity of MEA is added to a $Cl_3Ti(OC_2H_5)$ solution in anhydrous benzene under stirring, calculated according to reactions 1 and 2 in benzene. The reactions are accompanied by HCl release. The mixture is refluxed on a water bath for two and respectively five hours, filtered off and throughly washed with chloroform and ether, dried on P_2O_5 in vacuum. The solid products obtained are white-yellowish, insoluble in common organic solvents and extremely instable in the atmosphere. The data on the analyses of the compounds (I) and (II) obtained are given in table 1.

The reaction of $Cl_2Ti(OC_2H_5)_2$ with MEA in 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3 molar ratios and excess

The reaction of $Cl_2Ti(OC_2H_5)_2$ with MEA in anhydrous benzene and quantities calculated according to equations 3 and 4 takes place without any HCl release, but with an output of heat. A white-yellowish solid appears after refluxing. By azeotropic distillation with benzene we have removed a quantity of ethyl alcohol corresponding to the quantity calculated for each reaction. The solid product was filtered off, washed in nitrogen atmosphere and dried in vacuum on P_2O_5. The analysis of the products obtained leads to the conclusion that for the ratio 1 : 1 compound I forms, while for ratio 1 : 2 compound II (Table 1).

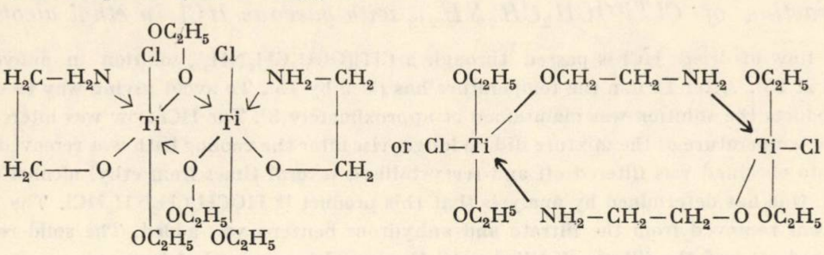
Increasing the combination ratio to 1 : 3 or in a MEA excess, the replacement of yet another atom of chlorine did not succeed, and each time compound II was obtained.

The reaction $ClTi(OC_2H_5)_3$ with MEA in 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3 molar ratios and in excess

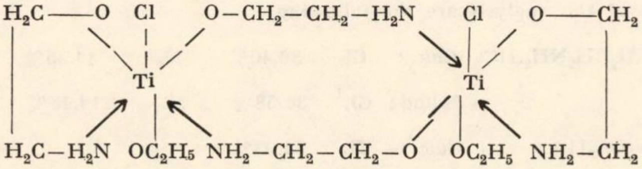
These reactions take place in the order of increasing MEA quantities according to equations 5,6,7 with the formation of products (III), (IV) and (V) and the gradual replacement of the ethoxi groups. The reactions are not accompanied by HCl release and the azeotropically distilled ethyl alcohol with the benzene at 68° corresponds to the calculated quantities. The solid products obtained have a certain solubility in chloroform and benzene and hydrolyse easily in the athmosphere. The results of the analyses are to be found in table 1. A MEA excess and a long heating do not result in the replacement of the chlorine atom.

The measurements of molecular mass by the ebulioscopic method lead to the conclusion that compounds (III) and (IV) are dimers and compound (V) is a monomer (Table 1)

For compound (III) we suggest :



and for compound (IV), a pattern of the follwing form:



H_2C—O Cl
$O-CH_2-CH_2-H_2N$
Cl O—CH_2
Ti
Ti
H_2C-H_2N OC_2H_5 $NH_2-CH_2-CH_2-O$ OC_2H_5 NH_2-CH_2

Table 1

Analytical data of obtained compounds

Compound	% Ti		% N		% Cl		M	
	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
I	21.39	21.29	6.25	6.10	31.71	31.98	—	—
II	20.05	19.92	11.72	11.74	29.71	29.91	—	—
III	20.57	20.71	6.01	5.97	15.23	15.16	233	471
IV	19.32	19.43	11.29	11.18	14.32	14.37	248	479
V	18.23	18.29	15.96	15.85	13.50	13.63	263	251
VI	16.01	16.13	14.01	13.95	23.69	23.75	—	—

Interaction of $ClTi(OCH_2CH_2NH_2)_3$ with gaseous HCl in anhydrous benzene

$ClTi(OCH_2CH_2NH_2)_3$ is dissolved in a great amount of benzene and brought to 25°. Gaseous HCl, dried for about two hours, is passed through this solution. The temperature of the mixture does not exceed 28°. The solid product obtained is washed with hot benzene and ether. After drying in vacuum on P_2O_5 it is analysed. Results are given in table 1.

100 ml of anhydrous ethyl alcohol are added to 2 gr of the obtained product and heated till boiling. After cooling a precipitate forms which is filtered off and recrystallized several times from ethyl alcohol. The white product obtained is molten at 86—87°; subsequent to elementary analysis we noted that a decomposition has taken place accompanied by the formation of $HOCH_2CH_2NH_3HCl$ as follows:

Calc. **: Cl, 36.40% N, 14.35%**

Found **: Cl, 36.52% N 14.41%**

The ethyl alcohol was removed from the filtrate by distillation; a solid residue containing titanium, was left.

Interaction of $ClTi(OCH_2CH_2NH_2)_3$ with gaseous HCl in ethyl alcohol

A flow of dried HCl is passed through a $ClTi(OCH_2CH_2NH_2)_3$ solution in anhydrous C_2H_5OH at 25°. After 15 min the temperature has risen by 15°. To avoid giving way to secondary products the solution was maintained at approximately 5°. The HCl flow was intercepted when the temperature of the mixture did no longer rise after the cooling bath was removed. The precipitate obtained was filtered off and recrystallised several times from ethyl alcohol up to m.p. 86°. One has determined by analysis that this product is $HOCH_2CH_2NH_2HCl$. The ethyl alcohol was removed from the filtrate and anhydrous benzene was added. The solid residue was filtered off and the filtrate distilled until the complete removal of benzene.

The solid residue was then distilled at 186° as a yellow liquid which passed immediately into a yellow crystalline solid. According to analysis this solid is $Cl_3Ti(OC_2H_5)$.

The data of the analysis are the following:

For $HOCH_2CH_2NH_2.HCl$ ***Calc.*:** **Cl, 36.40% N, 14.35%**

***Found*:** **Cl, 36.58% N, 14.48%**

For $Cl_3Ti\,(OC_2H_5)$: ***Calc.*:** **Ti, 24.03%**

***Found*:** **Ti, 24.12%**

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1861–1865 (1971)

KINETIC MEASUREMENT OF VANADIUM TRACES. II*

DETERMINATIONS WITH INDIGOCARMINE

D. COSTACHE and S. SASU

Chair of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Bucharest, Romania

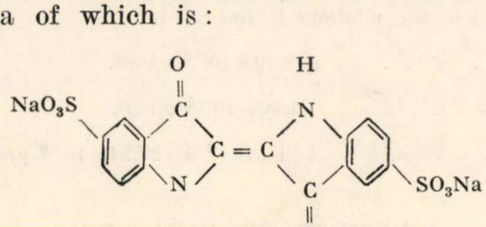
Received 8 June 1971

Making use of the catalytical action of the vanadium ion in the reaction indigocarmine and potassium bromate its analytical determination is entered. The reaction $KBrO_3$ — Indigocarmine — V^{5+} is studied and the rate constants for various vanadium concentrations are found, by considering the influence of the temperature on the reaction rates. The calibration graph is drawn and the date obtained for a series of determinations are statistically processed.

Analytical measurements by a kinetic method, are based on a proportionality between the reaction rate, and the concentration of the compound to be measured. The compounds are substances of a catalytic character.

In the case of vanadium we used oxidation reactions of some organic substances with oxidizers as salts of chloric, bromic, iodic acids with alkaline metals (this type of reaction is well known in the literature as Landolt's reaction [1-8]) or peroxide. [9-11]

In the present contribution the reactive used is indigocarmine, the structural formula of which is :



---

[*] Part. I. D. Costache and S. Sasu, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 1211 (1971).

[1] K. B. Iatsimirski and V. E. Kalinina, *Zhur, analit. Khim.*, **24**, 390 (1969).

[2] A. I. Lazarev and V. I. Lazareva, *Zhur. analit. Khim.*, **24**, 395 (1969).

[3] G. Svehla, *Analyst*, **94**, 513 (1969).

[4] J. Bognar and O. Jelinek, *Mikrochim. Acta*, **318** (1969).

[5] Gr. Popa and. D. Costache, *Analele Univ. București*, **19**, 149 (1970).

[6] Gr. Popa and. D. Costache, *Chimie Analitică*, **4**, 198 (1971).

[7] D. Costache, *Rev. Roumanie Chim*, **16**, 849 (1971).

[8] D. Costache, *Analele Univ. București*, **20**, *2* (1971).

[9] N. Nishida, *Bunseki Kagaku*, **13**, 1259 (1964) ; *Chem. Abstr.*, **64**, 8386 c (1965).

[10] H. Nishida, *Bunseki Kagaku*, **14**, 301 (1965) ; *Chem. Abstr.*, **63**, 2383 g (1965).

[11] H. Nishida, *Bunseki Kagaku*, **14**, 1009 (1965) ; *Chem. Abstr.*, **64**, 5752 a (1966).

The oxidation of indigocarmine by bromate occurs in HCl medium and leads to colourless reaction products.

In an article published in 1957, Liteanu and Mathé[12] searching new redox indicators have studied the reaction between indigocarmine and potassium bromate, reaching the conclusion that the reaction rate increases with the growing in the concentration of bromide, bromate and acid, and defining also the possible reaction mechanism.

EXPERIMENTAL

Reactives : the reaction solution was obtained by solving in water (0.07 %). The concentration of the potassium bromate was of 0.188 %.

The reaction medium has been provided by a solution of HCl N/1.

The vanadium solution has been obtained by dissolving ammoniummetavanadate in water ; a working solution with the concentration 2.27×10^{-7} gV/cm^3 has been used after repeated dissolutions.

For all solutions bidistilled water was used.

Apparatus : the measurements were carried out with a horizontal Pulfrich Zeiss Jena spectrophotometer at a wavelength of $\lambda = 533$ nm.

The temperature strongly influences the reaction rate ; in order to preserve a good reproducibility, the measurements were made at constant temperature (20°) by adapting a metallic device which enables, at a certain temperature, to pass around the vats.

Working method : The substances mentioned below have been added, in 25 cm^3 flasks, in the following order : indigocarmine, chloride acid, potassium bromate and variable vanadium amounts.

Twice distilled water is added up and the thoroughly stirred content of the flask passed into the spectrophotometer's vat ; readings follow every two minutes with water as control. The size of the vats — 2 cm.

The concentration of the solutions in the cell is :

Indigocarmine	8.40×10^{-5} g/cm^3.
Bromate	1.90×10^{-4} g/cm^3.
Vanadium.	$.4.54 \times 10^{-9}$ $9-27.24 \times 10^{-9}$ g/cm^3

RESULTS AND DISCUSSION

The study of the reaction indigocarmine with potassium bromate led to the conclusion that the reaction rate is invariabile with time,

$$-\frac{\mathrm{d}\,(a-x)}{\mathrm{d}t} = k \qquad (1)$$

this indicating a reaction of zero order.

---

[12] C. Liteanu and I. Mathé, *Studii şi Cercetări Sti. Chim.* Fil. Iaşi, **8**, 33 (1957).

The reaction rate is expressed in this case by the relation :

$$-\frac{dC_{\text{indigocarmine}}}{dt} = k'\, C_{\text{indigocarmine}} = k.\, C_{\text{indigocarmine}} + k_C.\, C_V.\, C_{\text{indigocarmine}} \qquad (2)$$

in which

k' — stands for the total constant of rate
k — stands for the constant of uncatalytic reaction
k_c — stands for the contribution of catalyser in the increase of the reaction rate
C_v — stands for the concentration of the catalyser
$C_{\text{indigocarmine}}$ — stands for the concentration of the reactive

Values of the total rate for different concentrations of catalyser and at 20°C, can be seen in table 1.

On the other hand the reaction rate increases with the lowering of the pH, but to high an increase in the acidity does not bring a perceptible change in the reaction rate.

Also the reaction rate increases with the increase of bromate concentration but even at a certain concentration of this, the rate becomes so fast, that it cannot be followed with sufficient precision.

Experimental data are shown in fig. 1

We hawe specified above that the reaction order is zero. It is clear from this that the calibration graph will be that from figure 2 (we have considered the values adequate to the sixth minute).

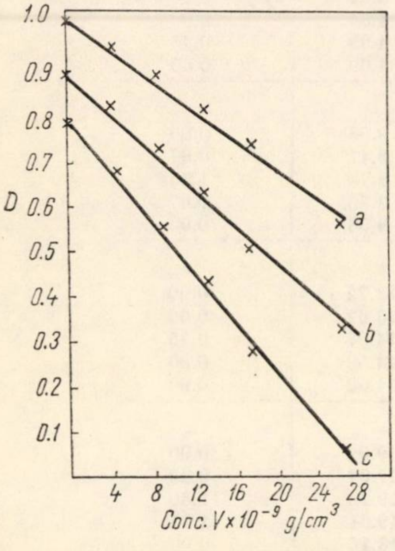


Fig. 1. — Variation of *D* for different concentrations of catalyser.
a, values corresponding minute 4;
b, values coresponding minute 6;
c, values coresponding minute 8.

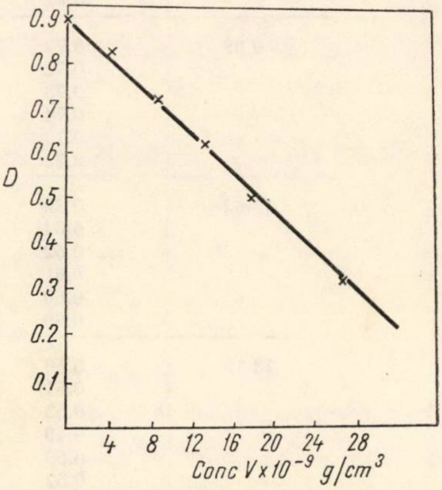


Fig. 2. — Variation of *D* in time.

Table 1

Values of the rate constants for different concentrations of catalyser at 20°

V. conc. g/cm$^3 \times 10^{-9}$	—	4.54	9.08	13.62	18.16	27.24
k.10^{-2} (mol·min^{-1})	4.83	6.00	7.66	9.33	11.33	14.33

Table 2

Variation of rate constants under the influence of temperature (uncatalytic reaction)

t°C	15	20	25	30
k$\times 10^{-2}$ (mol·min^{-1})	3.06	4.83	7.75	10.62

Table 3

Reproducibility of the method (minute 6)

V taken (g/cm$^3 \cdot 10^{-9}$)	D	V found (g/cm$^3 \cdot 10^{-9}$)	Difference (g/cm$^3 \cdot 10^{-9}$)
4.54	0.82	—	—
	0.83	3.64	0.90
	0.83	3.64	0.90
	0.81	4.54	0.00
	0.80	4.99	0.45
	0.82	4.09	0.45
9.08	0.72	—	—
	0.72	9.08	0.00
	0.73	8.41	0.67
	0.74	8.73	1.35
	0.70	9.75	0.67
	0.72	9.08	0.00
13.62	0.62	—	—
	0.64	12.72	0.90
	0.62	13.62	0.00
	0.61	14.07	0.45
	0.60	14.52	0.90
	0.60	14.52	0.90
18.16	0.50	—	—
	0.51	19.06	0.90
	0.53	17.94	0.22
	0.49	19.96	1.80
	0.50	19.51	1.35
	0.52	18.16	0.00
27.24	0.32	—	—
	0.34	27.24	0.00
	0.35	26.79	0.45
	0.33	27.69	0.45
	0.35	26.79	0.45
	0.31	28.59	1.35

As known, the reaction rate varies with the temperature. Table 2 shows this influence within the noncatalytical reaction.

We shall study in the sequel the interferences of the alien ions.

We thus reach to the conclusion that the determination of vanadium by the oxidation reaction of indigocarmine with potassium bromate in acid medium is disturbed by the titanium ions whenever the ratio V^{5+} : Ti^{4+} goes beyond 1 : 1000.

A table with the reproducibility of the method is further given (table 3)

It is worth mentioning that each vanadium concentration afforded 20 measurements, of which only 5 were included in the table.

We have then calculated the selections dispersions around the points and around the calibration line as well as the dispersion interval. Results are shown in table 4.

Table 4

Principal parameters of statistic examination

V. conc (g/ cm^3. 10^{-9})	$\overline{D}_{exp}$	$\overline{D}_{calc}$	$s^2_{pct.}$ 10^{-4}	A_0	A_1	$s^2_{dr.}$ 10^{-4}	2ts
4.54	0.818	0.814	1.60				
9.08	0.722	0.713	2.20				
13.62	0.614	0.620	2.80				
18.16	0.510	0.514	2.50				
27.24	0.336	0.328	2.67	0.911	−0.0214	71.00	0.730

The method enables vanadium determination in a 4.54×10^{-9} 27.24×10^{-9} g V/cm^3 concentration range. A measurement requires approximately 10 minutes, irrespective of the calibration graph.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1861–1865 (1971)

Revue Roumaine de Chimie. **16**, *12*, 1867–1870 (1971)

THE ANNULAR COLORIMETRY OF SOME FERROUS ALLOYS

V. ARMEANU and ILEANA NICULESCU

Academy of Economic Studies, Chair of Chemistry and Physics, Piaţa Romană 6,
Bucharest.
Polytechnic Institute, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Str. Polizu 1,
Bucharest, Romania

Received April 9, 1971

Alloys of Fe–Ni–Cr, Fe–Mn, Fe–V, Fe–Mo and Fe–W were studied electrographically; filter paper and various electrolytes were used as support. The contact time, the difference of potential and the electrolyte (nature and quantity) varied and a ring-oven was used for the analysis of the electrographic samples. Various reagents, specific to each element, were studied. The rings obtained were visually compared with standard rings, and then read to a densitometer, reaching a precision of the order of semi-quantitative methods.

In 1957 Stephen [1–3] combined Glazunov's[4] electrographic method with Weisz [5–9] ring-oven method for the semiquantitative analysis of some simple alloys, by calling it *annular colorimetry*,

EXPERIMENTAL

An electrograph very much alike to that of Stephen was built; this is a cathodic unit made of a nonconducting cylinder with aluminium piston of 2.2 mm in diameter. The piston may surpass the basis of the isolating cylinder; when pushed and reaching its basis it establishes an enlectrical contact with the filter paper moistened with electrolyte. A spring ensures the minimum pressure. The positive pole is connected to the steel contact. The two electrodes are d.c. connected (4 piles of 3V each, i.e. 12 V) and a resistor is introduced into the circuit (limiting the intensity of the current to about 50 mA), as well as a milliampermeter and a voltmeter.

---

[1] W. I. Stephen, *Mikrochim. Acta*, **1956**, 1930.
[2] W. I. Stephen, *Mikrochim. Acta*, **1956**, 1940.
[3] W. I. Stephen, *Res. sci. appl. ind.* **10**, 11 (1957).
[4] A. Glazunov, *Extr. C. R. Congr. Chim. Ind.*, CSR 1929, 1930, 1932.
[5] H. Weisz, "Microanalysis by Ring Oven Technique", Pergamon Press, New York, Oxford, London, Paris, 1961.
[6] H. Weisz, *Mikrochim. Acta*, **1962**, 5.
[7] H. Weisz and L. J. Ottendorfer, *Mikrochim. Acta* **1961**, 191.
[8] H. Weisz and L. J. Ottendorfer, *Mikrochim. Acta*, **1962**, 818.
[9] H. Weisz and D. Klocklow, *Analyt. Chim. Acta* **28**, 467 (1963).

A ring-oven was made of an aluminium cylinder, 8 cm in height and 6 cm in diameter, with in its center a hole of 20mm in diameter, the whole being heated by an electrical resistance. On top of the heating block there is another block, 1.5 cm high, also provided with a 20 mm diameter hole. On top of the ring-oven a guiding tube holds a cappillary dropper placed vertically exactly in the center of the hole.

WORKING METHOD

The surface of the alloys is scrubbed with glass-paper to assure a good electrolytic contact. On top of the sample was put a round Schleicher & Schüll 581 [1] quantitative filter paper 2.5–3 cm in diameter, moistened in its center by an electrolyte drop.

The sample is connected to the anode by a steel contact and the cathode is applied to the paper, moistened by the electrolyte, for 30–40 seconds. A very small quantity of metal, (μg) passes through the paper by anodic dissolution. The paper is then washed on Weisz's ring-oven, which lets the elements migrate on a circle, without being too diluted.

The paper with the sample from the electrograph is placed between the two blocks of the ring-oven. One lets 8 or 10 drops of water, one by one, trickle through the dropper on the mark obtained on the paper. The compounds are thus carried to the edge of the hole of the heating block forming a narrow annular zone. The filter paper is dried, cut into strips, allowing an individual identification of each ion by suitable reactives.

This paper has a threefold aim :

1. To establish the influence of different parameters such as : the nature of the electrolytes and the difference of potential on the electrodeposition of metal.

II. Semiquantitative estimations on the composition of the alloys by means of the electro-annular colorimetry.

III. To establish some connections between colorimetry and electrography.

In order to study the influence of different parameters for the five alloys we have used $HNO_3$6n, $HNO_3$2n, HCl 2n and CH_3COOH 2n, for 40 sec and 10 sec, at 11 V, 6 V and 2V.

RESULTS AND DISCUSSIONS

I. The results are shown in diagram I/t, fig. 1–5, the intensity is given in mA and the time measured in seconds.

The diagrams point out that the intensity of the current is highest for the first 5–10 sec and when HNO_3 6 n is used, especially for the alloys Fe–V (fig. 1), Fe–W (fig. 2) and Fe–Cr–Ni (fig. 3). The intensity is also highest at 11 V, mean at 6 V and lower at 2 V.

The quantity of electrolyte is also playing an important part. We have used 0.2 μl, 0.8 μl and 1.6 μl of HNO_3 6n, the intensity increasing with the quantity of electrolyte, especially for Fe–Mn (fig. 4) and Fe–W (fig. 5) alloys.

II. For the semiquantitative determinations we have drawn standard curves percentage — reflexion *versus* concentration, for a number of rings of different concentrations of Mo (VI), V (V), MN (II), Cr (III), W(VI), Ni(II), Fe(III) and Fe(II).

The rings were developed by suitable reactives :

Mo was identified by precipitation with H_2S, washing with water and converting into Ag_2S after being treated with $AgNO_3$. Mn was identified by benzidine in alkaline medium. V identified by aniline in HCl, W by tanic acid and concentrated HCl, Ni by dimethylglyoxime, Cr by H_2O_2 and NH_3, drying and spraying with benzidine. The same reactives were used to develop the samples.

The calculation of the anodically dissolved quantities of element was carried out by using Glazonov's formula namely;

$$G = \frac{I.t.Ec.P.}{100.Q}$$

where : G—electrodeposited quantity in mg ; I — intensity in mA ; t — time in seconds ; Ec — the electrochemical equivalent in mg ; P — percentages of element in the alloy and Q — the affected surface in cm^2.

As the product $I.t.$ is not constant, a fact seen in the diagrams (fig. 1—5), one has used for its calculation Jaluvka's[10] formula :

$$I.t = \left(\frac{I_0 + I_n}{2} + \sum_{1}^{n-1} I_n\right) t \qquad \begin{aligned} I_0 &= \text{starting intensity} \\ I_n &= \text{final intensity} \end{aligned}$$

The obtained data point to the proper electrolytes for which the results satisfy the semiquantitative calculation of the elements in the respective alloy.

Thus for the alloy Fe—W, by using HCl 2n, for 40 sec, at 6 V, the quantities obtained are 77% W and 23% Fe instead of 80% W and 20% Fe, fact also admitted for a semiquantitative method.

For the alloy Fe—Mn, using HCl 2n, 6V, we find a content of 80% instead of 88% for Mn and a content of 20% instead 12% Fe.

For the alloy Fe—Mo, using HCl 2n, 6 V, 40 sec, we find a content 69% instead of 62% Mo and a content of 31% instead of 38% for Fe.

For the alloy Fe—V, by using only CH_3COOH 2n, 6 V, we find a concentration of 66%, for V instead of 80%, and 34% for Fe instead of 20%.

In all other cases the quantity of iron is much higher.

For the alloy Fe—Cr—Ni the measured iron quantities are much higher than the real ones, so that no quantitative estimations are possible.

III. There is no agreement or order between the quantities of deposited substance in Glazunov's formula and those found by measurement.

Neither this paper nor the literature could point to any suitable experimental technique for the density of traces and the accuracy of measurements.

Working under strictly observed conditions we may minimalize these difficulties and achieve a semiquantitative analysis of some simple alloys, without having at hand a generalized technique.

---

[10] J. Jaluvka, *Chemie*, **10**, 631 (1958).

The working method is very simple. Stephen, the initiator of the new method stresses its rapidity and simplicity. In a time, when the chemical analysis seems to be an electronists' job, with all their instruments,

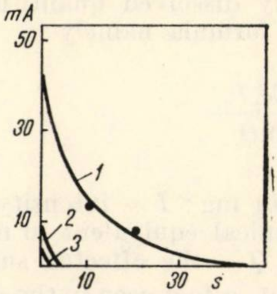


Fig. 1. — Variation of cur rent intensity in time for the alloy, Fe — W at 6 V. Curves 1 = HNO_3 6n; 2 = HNO_3 2n; 3 = HCl 2n.

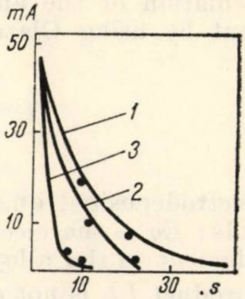


Fig. 2. — Variation of current intensity in time for the alloy Fe—V at 6 V. Curves 1 = HNO_3 6n; 2 = HNO_3 2n; 3 = HCl 2n.

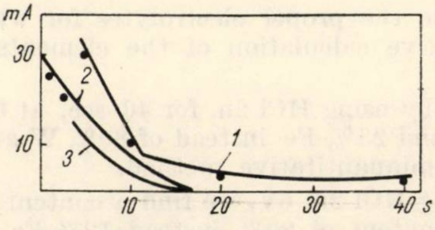


Fig. 3. — Variation of current intensity in time for the alloy Fe—Cr—Ni at 6 V. Curves 1 = HNO_3 6n; 2 = HNO_3 2n; 3 = HCl 2 n.

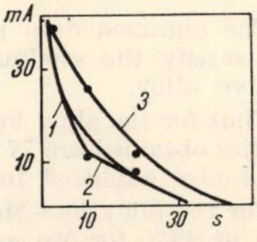


Fig. 4. — Variation of current intensity in time for the alloy Fe—W, working at 6 V with HNO_3 6n. Curves 1 = 0.2 μ 1 ; 2 = 0.8 μ1 ; 3 = μ 2n ; 3 = HCl 2 n.

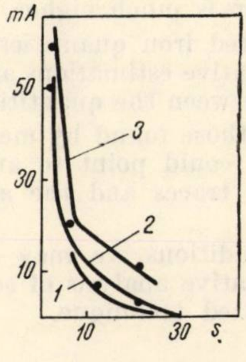


Fig. 5. — Variation of current intensity in time for the alloy Fe—Mn, working at 6V with HNO_3 6n. Curve 1 = 0.2μ 1 ; 2 = 0.8μ1 ; 3 = 1.6μ 1.

—writes he — "it is a relief to find a simple device which will permit an analysis based on classical chemical reactions".

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1871–1875 (1971)

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ESTÉRIFICATION DU 1-(β-HYDROXYÉTHYL)-2-MÉTHYL-5-NITROIMIDAZOLE (FLAGYL) AVEC L'ACIDE FORMIQUE

M. STERESCU, VIORICA PELLONI, VERONICA VOINOV, A. CRISTEA et MARIA IULIAN

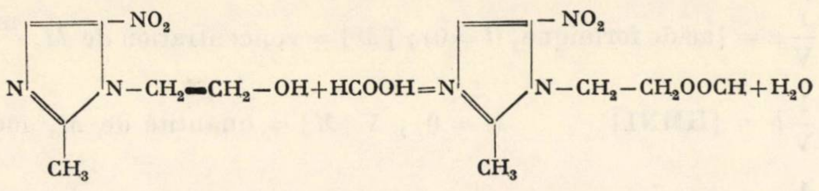
Institut de Recherches Chimico-Pharmaceutiques, Bucarest, 112, Calea Vitan

Reçu le 8 septembre 1970

On a étudié la cinétique de l'estérification du 1-(β-hydroxyéthyl)-2-méthyl-5-nitroimidazole avec l'acide formique, en suivant la diminution de l'acide formique par acidimétrie en solvants non aqueux. On a obtenu pour les constantes d'équilibre les valeurs : 0,52 (80°) et 0,57 (50°) ; pour les constantes de vitesse k_2 et k_1 les valeurs : 6,10 et 3,2 $\frac{1}{\text{mole mn.}}$ (80°) et 1,40 et 0,80 $\frac{1}{\text{mole mn}}$ (50°) ; pour les énergies d'activation les valeurs : 10.785 $\frac{\text{cal.}}{\text{mole}}$ (E_1) et 11.173 $\frac{\text{cal.}}{\text{mole}}$ (E_2).

1-(β-hydroxyéthyl)-2-méthyl-5-nitroimidazole (HMNI), commercialisée aussi sous les marques : Flagyl, Metronidazol, etc., s'obtient par une réaction d'hydroxyéthylation du 2-méthyl-4(5)-nitroimidazole (MNI) avec l'oxyde d'éthylène en milieu d'acide formique. [1]

Dans une première étape nous nous sommes proposé d'étudier la cinétique de l'estérification de l'HMNI avec l'acide formique (schéma 1).



On a utilisé des mélanges de HMNI - acide formique (97 %) dans le rapport : 1 mole HMNI/5 moles d'acide formique. Les mélanges ont été chauffés à 50° et 80°. Les échantillons prélevés à des intervalles différents ont été dosées en suivant la diminution de l'acide formique, respectivement la formation de l'ester, par acidimétrie en solvants non aqueux (titrage avec méthoxyde de soude 0,1 N dans le diméthylformamide, en utilisant comme indicateur le bleu de thymol [2].

---

[1] Rhône-Poulenc S. A., Brevet franç. 1 379 915, 27 nov. 1964 ; *Chem. Abstr.*, **62**, 9145 (1965).

Dans les tableaux 1 et 2 sont donnés les résultats obtenus (opérant avec des volumes réduits ; on a considéré comme temps 0 le moment où l'on a introduit les échantillons dans le thermostat).

Tableau 1

Estérification de l'HMNI avec acide formique à 50°

Temps en minutes	Acide formique $M.10^{-4}$	HMNI $M.10^{-4}$	Ester $M.10^{-4}$	Eau $M.10^{-4}$
0	7,10	1,25	0	0,55
60	6,60	0,77	0,48	1,03
120	6,41	0,56	0,70	1,25
180	6,34	0,43	0,83	1,38
240	6,21	0,36	0,89	1,44

Tableau 2

Estérification de l'HMNI avec acide formique à 80°

Temps en minutes	Acide formique $M.10^{-4}$	HMNI $M.10^{-4}$	Ester $M.10^{-4}$	Eau $M.10^{-4}$
0	7,10	1,25	0	0,55
30	6,33	0,49	0,77	1,32
60	6,28	0,44	0,80	1,35
90	6,26	0,42	0,82	1,37
120	6,24	0,40	0,84	1,39
150	6,22	0,38	0,87	1,42

LES ÉQUATIONS CINÉTIQUES

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{x}{V}\right) = k_1\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right) - k_2\left(\frac{c+x}{V}\right)\left(\frac{d+x}{V}\right)$$

$$\frac{1}{V}\,a = [\text{acide formique}]\ (t=0)\,;\ [M] = \text{concentration de } M,\ \frac{\text{moles}}{1}$$

$$\frac{1}{V}\,b = [\text{HMNI}] \qquad (t=0)\,;\ V\,[M] = \text{quantité de } M,\ \text{moles}$$

$$\frac{1}{V}\,c = [\text{ester}] \qquad (t=0)$$

$$\frac{1}{V}\,d = [\text{eau}] \qquad (t=0)$$

---

[2] A. H. Beckett et J. B. Stenlake, « Practical Pharmaceutical Chemistry », The Athlone Press, Londres, 1962, p. 116.

Notons le volume (V) $= \frac{a-x}{\rho_a} + \frac{b-x}{\rho_b} + \frac{c+x}{\rho_c} + \frac{\mathrm{d}+x}{\rho_d} =$

$$= (\overline{\Delta} + x)\,\overline{M} \quad \left|\ \begin{aligned} &\overline{M} = -\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_b} + \frac{1}{\rho_c} + \frac{1}{\rho_d} \\ &\overline{\Delta} = \frac{\frac{a}{\rho_a} + \frac{b}{\rho_b} + \frac{c}{\rho_c} + \frac{\mathrm{d}}{\rho_d}}{\overline{M}} = \mathrm{V}\,(t=0)/\overline{M} \end{aligned}\right.$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{x}{V}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{x}{(\overline{\Delta} + x)\,\overline{M}}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\overline{\Delta} + x}{(\overline{\Delta} + x)\,\overline{M}} - \frac{\overline{\Delta}}{(\overline{\Delta} + x)\,\overline{M}}\right) =$$

$$= \frac{\overline{\Delta}\overline{M}}{(\overline{\Delta} + x)^2\,\overline{M}^2} \cdot \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

Si l'on simplifie par $\frac{1}{V^2} = \frac{1}{(\overline{\Delta} + x)^2\,\overline{M}^2}$ on obtient

$$\overline{\Delta}\overline{M}\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1\,(a - x)\,(b - x) - k_2\,(c + x)\,(\mathrm{d} + x)$$

$$\overline{\Delta}\overline{M} = V\,(t = 0)$$

Vu que les quantités sont de l'ordre 10^{-4} moles,

$$\begin{aligned} a &= \bar{a}.10^{-4} \\ b &= \bar{b}.10^{-4} \\ c &= \bar{c}.\ 10^{-4} \\ d &= \bar{d}.10^{-4} \\ x &= \bar{x}.10^{-4} \end{aligned}$$

on peut écrire :

$$\overline{\Delta}\overline{M}.10^4\,\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}t} = k_1\,(\bar{a} - \bar{x})\,(\bar{b} - \bar{x}) - k_2\,(\bar{c} + \bar{x})\,(\bar{d} + \bar{x})$$

Posons $\frac{\overline{\Delta}\,\overline{M}.10^4}{k_2}\,\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}\,\frac{tk_2}{\overline{\Delta}\overline{M}.10^4}}$

Pour $\frac{k_1}{k_2} = K$, notons : $\bar{t} = \frac{t \cdot k_2}{\Delta \bar{M}.10^4} = \frac{t \cdot k_2}{420}$

on en déduit

$$\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}\bar{t}} = (K - 1)\,\bar{x}^2 - \bar{x}\,[K\,(\bar{a} + \bar{b}) + (\bar{c} + \bar{d})] + K\bar{a}\bar{b} - \bar{c}\bar{d}$$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}\bar{t}} = (K - 1)\,(\bar{x} - \bar{x}_1)(\bar{x} - \bar{x}_2)$$

Avec $K = 0{,}548\,;\ 0{,}52 < K < 0{,}57$

$$\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}\bar{t}} = -\,0{,}45\bar{x}^2 - 4{,}60\bar{x} + 4{,}85 = -\,0{,}45\,(\bar{x} - 0{,}88)\,(\bar{x} + 11{,}12)$$

LES CONSTANTES CINÉTIQUES

a) *La constante d'équilibre*

k_1 [(acide formique) (HMNI)] $= k_2$ [(ester) (eau)]

$$K = k_1/k_2$$

$$K_{80^\circ} = \frac{0{,}87.1{,}42}{6{,}22.0{,}38} \sim 0{,}52$$

$$K_{50^\circ} = \frac{0{,}89.1.44}{6.21.0{,}35} \sim 0{,}57$$

K et x_1 varient peu avec la température

b) *Les temps de relaxation*

La plupart du temps $\bar{x} \sim 0{,}8$ donc

$$\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}\bar{t}} = -\,5{,}40\,(\bar{x} - 0{,}88)$$

Le temps de relaxation $(\bar{t}_{\mathrm{ef}}) = \frac{k_2\,t_{\mathrm{ef}}}{420} = \frac{1}{5{,}40} = 0{,}185$

A 80°, l'analyse de la courbe (ester/t) montre que pour $t = 70$ minutes : la conc. $= 0{,}94.\mathrm{C}_{\max.} \rightarrow t = 8\ t_{1/2}$, donc

$$t_{1/2} = 8{,}7 \text{ mn et } t_{ef} = \frac{t_{1/2}}{0{,}693} = 12{,}5 \text{ mn}$$

A 50°, l'analyse de la courbe (ester/t) montre que pour $t = 150$ minutes : la conc. $= 0{,}88.\ \mathrm{C}_{\max.} \rightarrow t = 4\ t_{1/2}$, donc

$$t_{1/2} = 37 \text{ mn et } t_{ef} = \frac{t_{1/2}}{0{,}693} = 54 \text{ mn}$$

c) *Les constantes des vitesse*

$$\text{A } 80° : k_2 = \frac{77}{t_{ef}} = \frac{77}{12{,}5} = 6{,}1 \frac{1}{\text{mole mn}}$$

$$k_1 = Kk_2 = 0{,}52.6{,}1 = 3{,}2 \frac{1}{\text{mole mn}}$$

$$\text{A } 50° : k_2 = \frac{77}{t_{ef}} = \frac{77}{54} = 1{,}4 \frac{1}{\text{mole mn}} \qquad \frac{k_2\,(80°)}{k_2\,(50°)} = 4{,}3$$

$$k_1 = Kk_2 = 0{,}57.1{,}4 = 0{,}80 \frac{1}{\text{mole mn}} \qquad \frac{k_1\,(80°)}{k_1\,(50°)} = 4{,}0$$

d) *Les énergies d'activation*

$$\log \frac{k_{80°}}{k_{50°}} = \frac{E}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{273+50} - \frac{1}{273+80}\right)$$

$$E_1 = 10\,785 \frac{\text{cal.}}{\text{mole}} \qquad E_2 = 11\,173 \frac{\text{cal.}}{\text{mole}}$$

CONCLUSIONS

On a étudié la cinétique de l'estérification du 1-(β-hydroxyéthyl) -2-méthyl-5-nitroimidazole (HMNI) avec l'acide formique. A cette occasion on a calculé les constantes d'équilibre, les temps de relaxation à 50° et 80°, les constantes de vitesse à 50° et 80° et les énergies d'activation.

L'étude a démontré que dans une première étape, à cause d'hydroxyéthylation du MNI il se forme, comme produit secondaire, l'ester formique du HMNI.

Les équations cinétiques établies ont indiqué les moyens d'éviter la formation de l'ester formique de l'HMNI, en augmentant sensiblement les rendements.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1877–1884 (1971)

HETEROCYCLIC POLYMERS. II*

POLY-4-VINYLENE-6-ARYLENEVINYLENE-PYRIMIDINES

M. STRUL and I. ZUGRĂVESCU

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni"
Aleea Gr. Ghica Vodă 41 A, Jassy, Romania

Received May 12, 1971

A variety of polymers with pyrimidinic cycles in the main chain, have been prepared according to the ability of the N-vicinal pyirimidinic methyl groups to react with aldehydes. 4,6-Dimethylpyrimidine, 2-phenyl-4,6-dimethylpyrimidine and various aromatic dialdehydes were used in this crotonic polycondensation. The polymers thus obtained contain double bonds conjugated with heterocyclic and benzenic rings. *trans*-Structures, for models and macromolecules, were proved by NMR and infra-red spectra. The polymers are soluble in sulfuric and dichloroacetic acid, and their inherent viscosities ranged from 0.18 to 0.30. Thermogravimetric analysis of the polymers showed good thermostability, initial decomposition temperature in air being at 310–355°.

INTRODUCTION

There have been many reports on polymers having double bonds ($C = C$, $C = N$, $N = N$) conjugated with aromatic carbocyclic systems[1] in the polymeric chains. Also reported were double-bond conjugated polymers involving heterocyclic unities in the main chain, starting with dialdehydes and diaminopyridine,[2] dimethylpyridine[3] and recently dimethyl-or trimethyl-*sym*-triazines. [4]

Recent experimental investigations have developed sufficient data to indicate that such organic polymeric structures are potentially interesting from the point of view of magnetical, electrical [5–7] and thermal stability [8] properties.

---

* Part I, see reference 9.

[1] P. W. Morgan, "Condensation Polymers", Interscience, New York, 1965, p. 404, 405, 434.

[2] Yu. A. Popov, B. E. Davydov, N. A. Kubasova, B. A. Krentsel and I. I. Konstantinov, *Vysokomol. Soedineniya*, **7**, 835 (1965).

[3] I. S. Pinskaja, E. A. Vasil'eva-Sokolova and G. I. Kudryavtsev, *Vysokomol. Soedineniya*, **7**, 2063 (1965).

[4] H. G. Elias and E. Greth, *Makromol. Chem.*, **123**, 203 (1969).

[5] Y. Okamoto and W. Brenner, "Organic Semiconductors", Reinhold Publishing Corp., New York, p. 125, 1964.

[6] A. W. Toptschijiew, "Organische Halbleiter", Akademie Verlag, Berlin, p. 237, 1966.

[7] T. Prot, B. Klein-Szymanska and J. Parol, *Polimery*, **12**, 349 (1967).

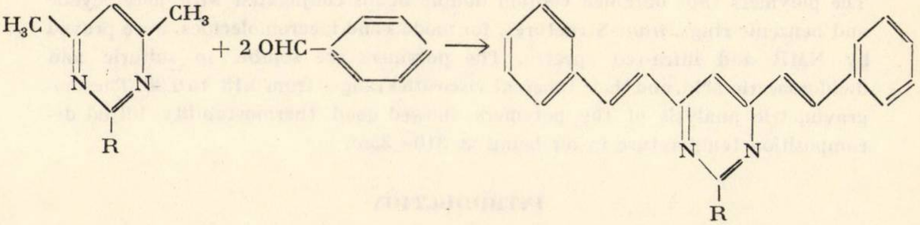
[8] J. I. Jones, *J. Macromol. Sci.—Revs. Macromol. Chem.*, **C2**, 303 (1968).

In a previous paper on heterocyclic polymers,[9] the pyrimidinic ring was synthesized by polyheterocyclization. As a sequel to our work we used preformed pyrimidinic cycles in order to obtain polypyrimidines. The ability of the methyl groups, in the pyirimidine, to undergo reaction with aldehydes[10] was used to prepare polymers containing double bonds (C = C) conjugated both with pyrimidine and benzene rings.

SYNTHESES

4,6-Dimethylpyrimidine (DMP) and 2-phenyl-4,6-dimethylpyrimidine (PDMP) were chosen initially in our investigation as pyrimidine derivatives with active methylic groups.

In order to obtain some information concerning polycondensation conditions, and to have compounds for comparing the structures and properties of polymers, two models, 4,6,di-β-styrylpyrimidine (I) and 2-phenyl-4,6-di-β-styrylpyrimidine[11] (II), were synthesized by reacting DMP and PDMP with benzaldehyde.



I R = H
II R = C_6H_5

I, II

Various condensation agents were tried to convert the 4,6-dimethylpyrimidines into the styryl derivatives, but the most efficient have proved to be zinc chloride and acetic anhydride.

The polycondensations of DMP and PDMP with various aromatic dialdehydes were carried out generally in the same conditions established for models. Polycondensation conditions were investigated more minutely on reacting terephthalaldehyde and PDMP. The reactions were carried out in sealed tubes, in the presence of zinc chloride (method A) or acetic anhydride (method B) in various conditions of time and temperature (table 1). There are small differences in inherent viscosities (0.23—0.29) of polymers obtained by method A at 160° and 200°, and various reaction times. Method B leads to polymers whose viscosities lie within the same range, except that the experiment carried out at 160° caused the viscosity to go beyond 0.2.

---

[9] M. Strul and I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 867 (1967).

[10] D. J. Brown, "The Pyrimidines", Interscience, New York, 1962, p. 125.

[11] E. Ochiai, Y. Tanoda, I. Nakayama and G. Masuda, *J. Pharm. Soc. Japan*, **59**, 228 (1939); through *Chem. Zentr.*, **1941**, 1807.

Table 1

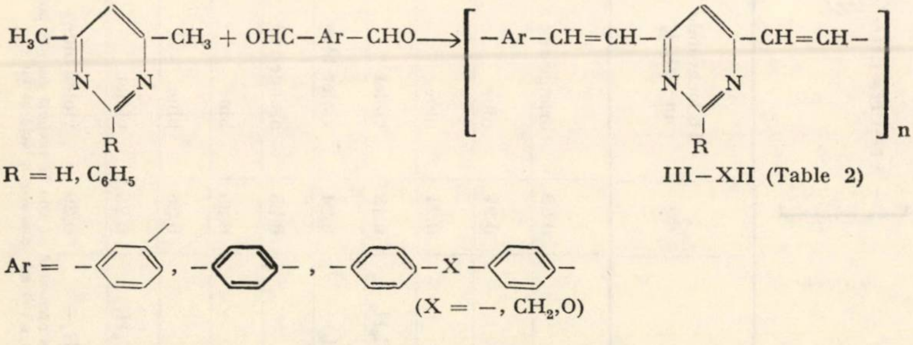
Terephthaldehyde-PDMP polycondensation data

Run	Method	Temp. C°	Time hrs	η^{d}_{inh}
1	A[a]	160	6	0.24
2	,,	160	12	0.23
3	,,	160	24	0.29
4	,,	200	6	0.23
5	,,	200	12	0.26
6	B[b]	200	6	0.26
7	,,	200	12	0.28
8	,,	200	24	0.29
9	,,	200[c]	6	0.25
10	,,	160	6	0.16

[a] In the presence of zinc chloride.
[b] In the presence of acetic anhydride.
[c] Carried out in evacuated and nitrogen-refilled tube.
[d] Measured in dichloroacetic acid at a concentration of 0.2 g/100 ml, at 20°.

The experiment carried out in a sealed, evacuated and nitrogen-refilled tube, gave no increased viscosity.

The acetic anhydride polycondensation method was chosen for all other polymers described in this work, in order to avoid zinc chloride contamination, difficulty to be excluded.



The polymer purification occurred by successive extractions with ammonium hydroxide, water, alcohol and benzene.

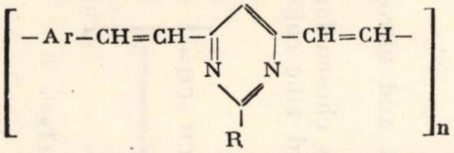
RESULTS AND DISCUSSIONS

PROPERTIES

The polymers are yellow to orange coloured powders, insoluble in most of the common organic solvents and soluble in sulfuric and dichloroacetic acids. The poor solubility of the polymers made very difficult mole-

Table 2

Properties and characterization of polymers[a]



No	R	–Ar–	η_{inh}^{b}	Halochromie in SO_4H_2	Thermogravimetric analysis[c]			Elemental analysis		
					Break temp. °C	Weight loss to break temp. (%)	Weight loss to 500° (%)	C (%) Calcd. (Found)	H(%) Calcd. (Found)	N(%) Calcd. (Found)
III	H	$m-C_6H_4-$	0.30	orange-red	320	1.0	30.4	81.54 (80.05)	4.88 (4.78)	13.58 (12.50)
IV	,,	$p-C_6H_4-$	0.27	blue	320	1.5	28.2	81.54 (79.80)	4.88 (4.99)	13.58 (12.17)
V	,,	$-C_6H_4-C_6H_4-$	0.21	blue	325	2.0	26.0	85.08 (82.73)	4.99 (4.90)	9.92 (8.95)
VI	,,	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$	0.18	violet	330	2.0	26.4	85.11 (82.89)	5.44 (5.33)	9.45 (8.12)
VII	,,	$-C_6H_4-O-C_6H_4-$	0.24	violet-blue	310	1.0	32.7	80.52 (78.04)	4.73 (4.69)	9.39 (7.97)
VIII	C_6H_5-	$m-C_6H_4-$	0.25	orange-red	330	—	18.0	85.07 (83.82)	4.99 (5.21)	9.92 (8.85)
IX	,,	$p-C_6H_4-$	0.29	blue	335	1.0	22.5	85.07 (82.96)	4.99 (5.25)	9.92 (8.72)
X	,,	$-C_6H_4-C_6H_4-$	0.26	blue	355	1.0	17.6	87.12 (84.25)	5.06 (4.89)	7.81 (6.34)
XI	,,	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4$	0.28	violet	340	0.5	16.3	87.06 (84.00)	5.41 (5.29)	7.52 (6.58)
XII	,,	$-C_6H_4-O-C_6H_4-$	0.29	violet-blue	340	0.5	20.5	83.39 (82.51)	4.84 (4.79)	7.48 (6.12)

[a] All data were obtained on samples preheated at 200 in vacuum for one hour.

[b] Measured at a concentration of 0.2 g/100 ml chloroacetic acid at 20°.

[c] Determined in air.

cular weight determinations, but the low viscosities (tables 1 and 2) do not indicate high molecular weights. The low viscosities may be explained by an early hardening of the reaction melt, which hindered an advanced polycondensation. On the other hand a decrease in the reactivity of the methylic end-groups, as the macromolecule is increasing, may be also responsible for low molecular weights.

The reported polymers do not melt and have no softening temperature. The two 4,6-di-β-styrylpyrimidines (I, II) and the poly-4-vinylene-6-arylenevinylenepyrimidines (III—XII) undergo a halochromic effect with concentrated acids, characteristic of many styrilic nitrogen-containing heterocyclic compounds. The two models (I, II) are coloured in sulfuric acid to orange-red and the polymers (III—XII), from orange-red to dark-blue (table 2).

INFRARED AND NMR SPECTRA

The double bonds in the reported compounds and polymers make possible the *cis* and *trans* sterical structures. In the NMR spectra of DMP and PDMP the double-bond protons showed a coupling type AB→AM: $(\Delta\nu/J = 3.6)$. The two doublets are centered at $\delta_{H_1} = 7.16$ ppm and $\delta_{H_2} = 8.12$ ppm. The coupling constant of 16.5 cps indicated a *trans*-structure for the two protons.[12] Infrared spectra of polymers were generally in agreement with those of model compounds. The presence of *trans*-structures is proved by the characteristic absorption band at 970—975 cm^{-1} of the CH out-of-plane vibration for *trans* $-CH = CH-$ double bonds. Characteristic absorption bands appeared also at 1620—1640 cm^{-1} for $C = C$ stretching vibration and near 780 cm^{-1}, 1575—1580 cm^{-1} and 3060 cm^{-1} for the pyrimidinic cycle. In the spectra of the polymers appeared also a band at 1695—1700 cm^{-1} due to the $C = O$ end grouped[13] (fig. 1).

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

The thermal stability was determined on polymer samples, by thermogravimetric analysis in air, at a heating rate of 6.9°/min. Thermogravimetric analysis curves showed initial decomposition at 310—355° and weight losses at 500° from 17.6 to 30.4 per cent (table 2). There were small differences in initial decomposition temperatures between the two series of polymers, but they were a little higher in the series prepared starting with PDMP. Weight losses to a somewhat higher extent are to be observed in the series prepared from DMP. Examples of thermogravimetric analysis curves are given in figure 2.

---

[12] R. I. Abraham, "Nuclear Resonance for Organic Chemists", ed. D. W. Mathieson, New York, 1967, Ch. 8.

[13] L. J. Bellamay, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley, New York, 1966.

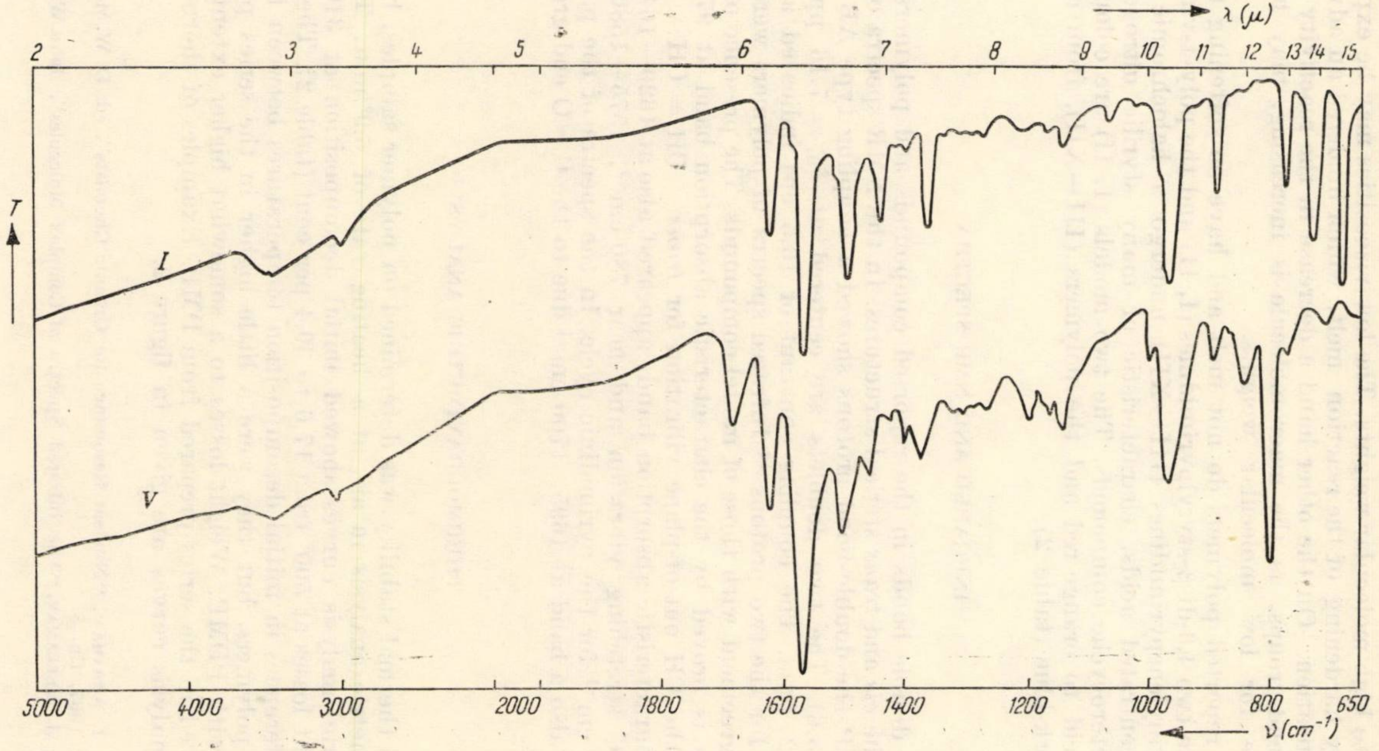


Fig. 1. — Infrared spectra of model I and polymer V.

Elemental analyses of polymers were generally poor, except for hydrogen, presumably due to difficulties in burning, reported by other authors too, for insoluble and infusible, thermally stable polymers.[14,15]

Preliminary investigations showed that the reported polymers possess semiconducting properties. Further work on these properties is in progress and the results will be published elsewhere.

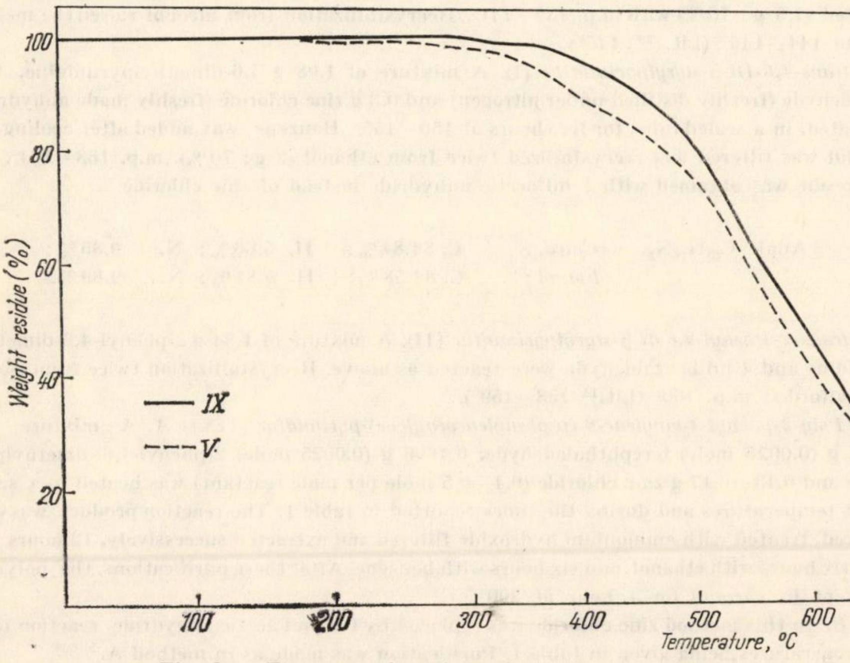


Fig. 2. — Thermogravimetric analysis of polymers in air.

EXPERIMENTAL

4,6-Dimethylpyrimidine was prepared by removing the mercapto group from 2-mercapto-4,6-dimethylpyrimidine with Raney-nickel catalyst [16] (b.p. 159°).

2-Phenyl-4,6-dimethylpyrimidine was obtained starting with acetylacetone and benzamidine as was early described[17] (m.p. 83–84°).

Terephthalaldehyde was prepared as indicated in "Organic Synthesis"[18] and the reaction of α,α′-dibromo-m-xylene with hexamethylenetetramine was used to obtaind *isophthalaldehyde.*[19]

---

[14] G. F. D'Alelio, J. V. Crivello, R. K. Shoenig and T. F. Huemmer, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A1**, 1161 (1967).

[15] R. Wolf, M. Okada and C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A–1, 6**, 1503 (1968).

[16] R. R. Hunt, J. F. McOmie and E. R. Sayer, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 525.

[17] C. A.C. Haley and P. Maitland, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3155.

[18] J. Snell and A. Weissberger in "Organic Synthesis", **20**, 92 (1940).

[19] K. F. Jenings, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1172.

4,4'-Diformyldiphenylmethane [20] and *4,4'-diformyldiphenylether*[21] were prepared by the same reaction, from the corresponding bischloromethyl compounds, and were purified through the bisulfitic derivatives.

4,4'-Diformylbiphenyl. To 3.4 g 4,4'-bisbromomethylbiphenyl [22] dissolved in 50 ml chloroform, 6g hexamethylenetetramine was added. A viscous product is formed immediately. After heating to boiling for four hours, the solvent was removed by distillation. To the residue, 50 ml 50% acetic acid was added and the mixture boiled for 1—1.5 hours. A crystalline product separated (1.5 g; 70%) with m.p. 139—141°. Recrystallization from alcohol raised the melting point to 144—146° (Lit. [20]: 145°).

trans-4,6-Di-β-styrylpyrimidine (I). A mixture of 1.08 g 4,6-dimethylpyrimidine, 4 ml benzaldehyde (freshly distilled under nitrogen) and 0.3 g zinc chloride (freshly made anhydrous) was heated, in a sealed tube, for five hours at 150—155°. Benzene was added after cooling and the solid was filtered and recrystallized twice from ethanol (2 g; 70%). m.p. 163—164°. The same result was obtained with 1 ml acetic anhydride instead of zinc chloride.

Anal. $C_{20}H_{16}N_2$	*Calcd.*:	C, 84.84%;	H, 5.66%;	N, 9.85%;
	Found:	C, 84.58%;	H, 5.81%;	N, 9.89%.

trans-2-Phenyl-4,6-di-β-styrylpyrimidine (II). A mixture of 1.84 g 2-phenyl-4,6-dimethylpyrimidine and 4 ml benzaldehyde were reacted as above. Recrystallization twice from isopropanol afforded m.p. 160° (Lit.[11] 158—159°).

Poly-2-phenyl-4-vinylene-6-(p-phenylenevinylene)-pyrimidine (IX) *A*. A mixture of 0.3353 g (0.0025 mole) terephthaladehyde, 0.4606 g (0.0025 mole) 2-phenyl-4,6-dimethylpyrimidine and 0.13—0.17 g zinc chloride (0.4—0.5 mole per mole reactant) was heated in a sealed tube at temperatures and during the times reported in table 1. The reaction product was well-powdered, treated with ammonium hydroxide filtered and extracted successively, 12 hours with water, six hours with ethanol and six hours with benzene. After these purifications, the polymers were kept in *vacuum* for 1 hour at 200°.

B. In this method zinc chloride was replaced by 0.33 ml acetic anhydride, reaction times and temperatures being given in table 1. Purification was made as in method A.

All the other *poly-4-vinylene-6-arylenevinylene-pyrimidines* were prepared in the conditions of method B at 200° for 12 hours.

Physical measurements

Infrared spectra of models and polymers were recorded with UNICAM SP 200 spectrophotometer. Samples were examined by the potassium bromide pressed-disk technique.

Nuclear magnetic resonance spectra were recorded on a JEOL Apparatus JNM—C—60—H2 at 25°. The resonance signals are given in τ-values (ppm), tetramethylsilane (τ = 0 ppm) being used as internal reference. Samples of 25 mg were dissolved in 0.7 ml deuterochloroform.

Thermogravimetric curves were recorded on "Derivatograph Paulik-Paulik".

---

[20] G. Cavallini, E. Massarani, D. Nardi, L. Mauri and F. Tenconi, *Il Farmaco, Ed. Sci.*, **19**, 964 (1964).

[21] M. G. Rudenko and I. G. Turyanchik, *Neftehimia*, 256 (1965).

[22] J. A. Goodson, L. J. Goodwin, J. H. Gorvin, M. D. Goos, K. S. Kirby, J.A. Lock, R. A. Neal, T.M. Sharp and W. Solomon, *Brit. J. Pharmacol.*, 3, 62 (1948); through *Chem. Abstr.*, **43**, 3380 (1949).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, 1885–1891 (1971)

MÖSSBAUERSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN MISCHOXIDKATALYSATOREN

A. POPESCU*, A. SZABO* und D. ARNOLD**

*Vom Chemischen Institut der Universität Bukarest, Splaiul Independenţei, 89
** Von der Sektion Chemie der Universität Jena, Am Steiger, 3

Eingegangen am 4. Juli 1971

Ein MoO_3-Bi_2O_3-Fe_2O_3-Katalysator hoher Aktivität und MoO_3-Fe_2O_3-Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung wurden mit Hilfe der Mößbauerspektrometrie am Beispiel der Oxydation von Methanol zu Formaldehyd untersucht. Im reduzierten Katalysator konnte in jedem Falle eine Fe^{2+} - Phase nachgewiesen werden, die nach Auswertung der Flächen unter den Absorptionskurven des Eisenanteils im Mößbauerspektrum eine gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Aktivität ergab. Die katalytisch wirksame Fe^{2+}-Phase reagierte in jedem Falle bei 300° mit dem Sauerstoff der Luft unter Bildung der ursprünglichen Fe^{3+} -Phase. Die Phasenzusammensetzung der unter katalytischen Bedingungen untersuchten Katalysatoren wurde anhand der Mößbauer-Spektren diskutiert.

EINLEITUNG

Die untersuchten Katalysatoren finden bevorzugt Verwendung zur Oxydation von Methanol zu Formaldehyd. Eine gute Zusammenfassung der bisher veröffentlichten Arbeiten[1–3] ermöglicht umfassende Aussagen über Phasenzusammensetzung, Struktur und katalytische Aktivität der Mischoxidkatalysatoren.

Die bei der Reaktion

$$CH_3OH + K_{ox} \rightarrow CH_2O + H_2O + K_{red}$$
$$K_{red} + O_2 \rightarrow K_{ox}$$

auftretenden Zwischenstufen K_{red} des eisenhaltigen Katalysators K_{ox} lassen sich speziell mit der Mößbauerspektrometrie verfolgen. Die Oxydationsreaktion verläuft mit optimaler Ausbeute bei Temperaturen zwischen 240 und 300°, wobei der Eisengehalt wesentlich Aktivität und Selektivität des Katalysators bestimmt [1,2]. Der zur Oxydation benötigte Sauerstoff stammt mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Kristallgitter. Der damit verbundene Wertigkeitswechsel des Kations kann mößbauer-

---

[1] A. Popescu, A. Szabo, A. Ionescu und D. Anghel, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 81 (1971).
[2] A. Szabo, *Internat. Chem. Eng.*, **10**, 374 (1970).
[3] A. Popescu, A. Szabo und H. Hobert, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 869 (1971).

spektrometrisch durch die Isomerieverschiebung δ und die Quadrupolaufspaltung Δ nachgewiesen werden. In dieser Arbeit sollen die einzelnen Zwischenstufen der verwendeten Katalysatoren näher untersucht werden.

EXPERIMENTELLES

In Tabelle 1 ist die chemische Zusammensetzung der verwendeten Mischoxidkatalysatoren dargestellt. Der $MoO_3-Bi_2O_3$-Grundkatalysator 1 sowie die Katalysatoren 2 und 3 wurden durch Mischfällung, wie in einer früheren Abeit [4] näher beschrieben, hergestellt, getrocknet und bei 420° kalziniert. Aufgrund des relativ niedrigen Eisengehaltes und des großen Wismutanteils von Katalysator 1 machte sich die Herstellung mit zu 85 % an ^{57}Fe angereichertem $^{57}Fe(NO_3)_3$ erforderlich. Nach Imprägnieren des Grundkatalysators mit der Eisen-III-Nitratlösung wurde getrocknet und kalziniert wie oben beschrieben. Diese Präparationsbedingungen ermöglichten eine hinreichende Intensität der Mößbauerabsorptionslinien. Die BET-Oberfläche der Katalysatoren betrug 4,5—5,5 m^2/g.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung der Katalysatoren.

Katalysator	MoO_3 %	Bi_2O_3 %	Fe_2O_3 %
1	52,2	42,3	5,5
2	85,4	—	14,6
3	60,3	—	39,7

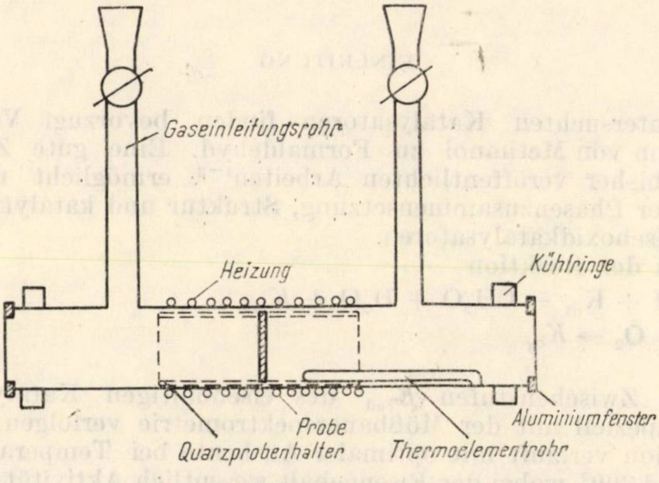


Abb. 1. — Küvette für die Mößbaueruntersuchungen der Katalysatoren uner katalytischen Bedingungen.

Abbildung 1 zeigt die für die Mößbaueruntersuchungen verwendete Küvette aus Rasotherm-Glas. Als Material für die γ-strahlendurchlässigen Fenster verwendeten wir 0,025 mm starke

---

[4] A. Popescu. A. Szabo und A. Ionescu, *Analele Univ. Buc. Ser. St. Nat. Chim*, **16**, (2), 33 (1967).

Aluminiumfolie. Die mit Hochvakuumfett aufgeklebten Fenster mußten für die Messungen be erhöhter Temperatur durch Kühlringe auf Zimmertemperatur gehalten werden.

Jeweils ca 150 mg des Katalysators brachten wir in einen Quarzhalter ; die Proben wurden als Preßlinge von 2 cm Durchmesser präpariert.

Reinststickstoff, bei Raumtemperatur an Methanol gesättigt, strömte mit einer Geschwindigkeit von 0,25 l/min über die Probe und reduzierte bei 300° die Katalysatoren. Ein Ni/Ni–CrThermoelement ermöglichte die Temperaturmessung mit einer Genauigkeit von ± 5°.

Für die Mößbauermessungen verwendeten wir das Mößbauerspektrometer MS 10 K der Firma VEB Carl Zeiss Jena, das nach dem Verfahren mit konstanter Beschleunigung betrieben wurde. Die Meßzeit pro Kanal betrug 5 min. Als γ-Strahlungsquelle diente $^{57}Co/Pt$. Im weiteren sind sämtliche Angaben der Isomerieverschiebung δ auf diese Quelle bezogen.

ERGEBNISSE

In Tabelle 2 sind die Mößbauerdaten der untersuchten Katalysatoren zusammengestellt.

Tabelle 2

Isomerieverschiebung δ und Quadrupolaufspaltung Δ in mm/sec (Absoluter Fehler für δ: ±0,05 mm/sec und Δ:± 0,09 mm/sec)

Probe	Eisenphase	Temperatur °C	Katalysator					
			1		2		3	
			δ	Δ	δ	Δ	δ	Δ
1. Ausgangsprobe	Fe^{3+}–KUBISCH	25	+0,07	0	+0,07	0	+0,07	0
2. Reduktion im N_2/CH_3OH-Gemisch bei 300°	Fe^{3+}–KUBISCH	300	–0,18	0	–0,27	0	–0,25	0
	Fe^{2+}– KATALYTISCH	300	+0,58	0,75	+0,59	0,72	+0,58	0,75
	Fe^{2+} – IONISCH	300	–	–	–	–	+0,59	1,78
3. Reoxydation mit Luft bei 300°	Fe^{3+} – KUBISCH	300	–0,07	0	–0,13	0	–0,20	0
	Fe^{3+}–α–Fe_2O_3	300	–0,05	0,50	–	–	±0	0,60
	Fe^{2+} – KATALYTISCH	300	–	–	–	–	+0,58	0,61
	Fe^{2+} – IONISCH	300	–	–	–	–	+0,60	1,75
4. Katalysator bei Zimmertemperatur	Fe^{3+}– KUBISCH	25	+0,18	0	+0,07	0	+0,05	0
	Fe^{3+}–α–Fe_2O_3	25	±0	0,50	–	–	±0	0,60
	Fe^{2+} – KATALYTISCH	25	–	–	–	–	+0.78	1,02
	Fe^{2+} – IONISCH	25	–	–	–	–	+0,87	2,13

Die Abbildungen 2,3 und 4 geben die Mößbauerspektren der Katalysatoren 1,2 und 3 wieder. Die Ausgangsproben wurden in jedem Falle bei 300° im N_2/CH_3OH-Strom drei Stunden reduziert und dann spektroskopiert. Je nach Zusammensetzung der Katalysatoren zeigte sich neben der Einzellinie bei —0,20 mm/sec ein Fe^{2+}-Liniendublett mit gegenüber ionischen high-spin Fe^{2+} verminderter Quadrupolaufspaltung.

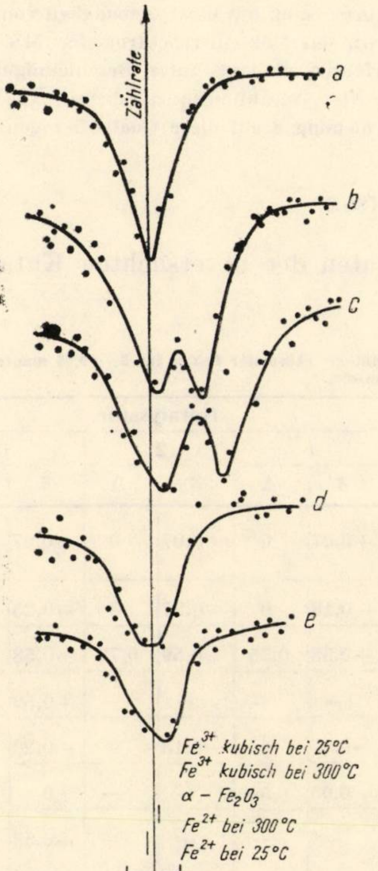


Abb. 2. — Mößbauerspektren des Katalysators Nr. 1 ;
a) Ausgangsprobe bei 25°, b) Reduktion im Sticksitoff/Methanol-Gemisch bei 300°, c) Spektrum (b) bei 25°, d) Reoxydation mit Luft bei 300° e) Spektrum(d bei 25°.

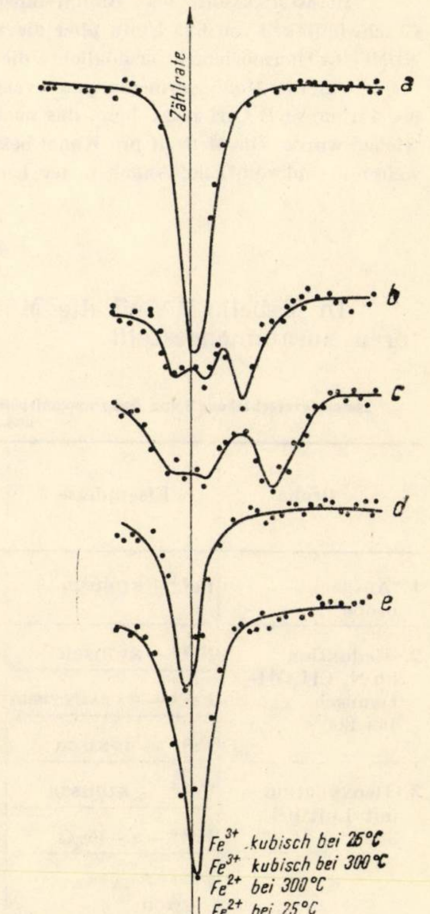
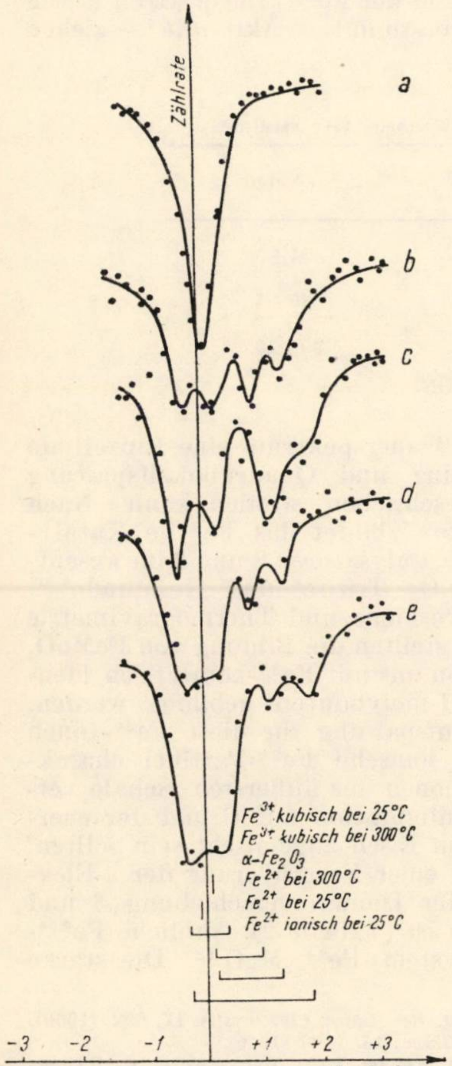


Abb. 3. — Mößbauerspektren des Katalysators Nr. 2 ;
a) Ausgangsprobe bei 25°, b) Reuduktion im Stickstoff/Methanol-Gemisch bei 300°, c) Spektrum (b) bei 25°, d) Reoxydation mit Luft bei 300°, e) Spektrum (d) bei 25°.

Beim Katalysator 3 trat außer dieser als katalytischer Fe^{2+}-Phase bezeichneten Ionenform auch ionisches Fe^{2+} auf. Die Spektren der reduzierten Probe bei Zimmertemperatur weisen eine starke Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung der Fe^{2+}-Phase auf. Die Reoxydation mit Luft bei 300° gelingt bei Katalysator 2 und 1 vollständig, wobei bei Probe 1 ein kleiner Anteil α-Fe_2O_3 entstanden ist, erkennbar an der deutlichen Linien-



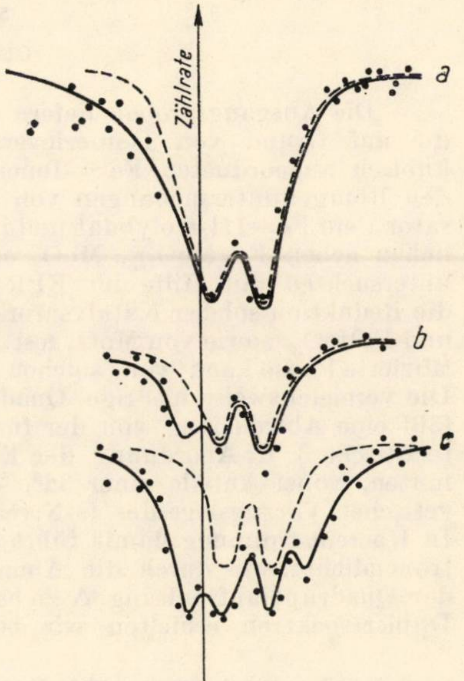


Abb. 4. — Mößbauerspektren des Katalysators Nr. 3;

a) Ausgangsprobe bei 25°, b) Reduktion im Stickstoff/Methanol-Gemisch bei 300°, c) Spektrum (b) bei 25°, d) Reoxydation mit Luft bei 300°, e) Spektrum (d) bei 25°

Abb. 5. — Katalysatoren 1 (Spektrum a), 2 (Spektrum b) und 3 (Spektrum c) bei Reduktion im Stickstoff/Methanol-Gemisch bei 300°;

______ Gesamtspektrum des Katalysators.

- - - - Katalytisch wirksame Fe^{2+} - Phase.

verbreiterung. Hier sollte eventuell der Einfluß des Wismutoxids zu berücksichtigen sein.

Abbildung 5 trennt die unserer Meinung nach katalytisch wirksame Fe^{2+}-Phase (Strichlinie) vom Gesamtspektrum der Katalysatoren 1 bis 3. Durch Bestimmung der integralen Intensität der Fe^{2+} -Teilspektren lassen sich Vergleiche mit der experimentell bestimmten Aktivität [4-6] ziehen (Tabelle 3).

Tabelle 3

Vergleich der katalytischen Aktivität mit dem Anteil Fe^{2+} katalytisch

Katalysator	Umsatz von CH_3OH %	Fe^{2+}-Anteil %
1	97	91±5
2	88	85±5
3	52	39±10

DISKUSSION

Die Ausgangsproben liefern im Mößbauerspektrum eine Einzellinie die auf Grund von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung kubisch angeordneten Fe $^{3+}$-Ionen zugeschrieben werden kann. Nach den Röntgenuntersuchungen von Boreskov [7] bildet das Fe^{3+}im Katalysator 1 ein Fe—III-molybdat und in den Katalysatoren 2 und 3 im wesentlichen neben $Fe_2(MoO_4)_3$, MoO_3 oder Fe_2O_3. Trifiro[8] und Gesmundo[9-11] untersuchten mit Hilfe der EPR-Spektroskopie und Thermogravimetrie die Reduktion solcher Katalysatoren und stellten die Bildung von $FeMoO_4$ und $FeMoO_3$ sowie von MoO_2 fest. Die von uns mit Fe^{2+}-katalytisch identifizierte Phase kann von solchen Fe—II-molybdaten gebildet werden. Die vergleichsweise niedrige Quadrupolaufspaltung für diese Fe^{2+}-Ionen läßt eine Abweichung von der für reine ionische Fe^{2+}-Partikel charakteristische 3 d^6-Anordnung der Elektrononen der äußersten Schale vermuten, wobei Anteile einer $3d^5$, $4s^1$-Konfiguration auf Grund der energetischen Vorzugslage des 4s-Niveaus vom Eisen zugemischt sein sollten. In Übereinstimmung damit führt das zu einer Vergrößerung der s-Elektronendichte, wie durch die Abnahme der Isomerieverschiebung δ und der Quadrupolaufspaltung Δ zu beweisen ist (Tabelle 2). Ähnliche Fe^{2+}-Dublettspektren erhielten wir beim System Fe^{2+} /MgO [12]. Die starke

---

[5] A. Popescu, A. Szabo und I. V. Nicolescu, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*). **17.** 602 (1966).

[6] A. Popescu und A. Szabo, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1197 (1970).

[7] G. K. Boreskov, G. D. Kolovertnov, L. M. Kefeli, L. M. Pleasova, L, G. Karokchiev, V. N. Mostikhin, B. I. Popov, V. A. Dzisko und D.V. Tarasova, *Kinetica i Kataliz*, **7**, 144 (1966).

[8] F. Trifiro, V. De Vecchi und I. Pasquon, *J. Catalysis*, **15**, 8 (1969).

[9] F. Gesmundo, V. Lorenzelli, A. Passerone, P. Rossi und N. Pernicone, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **45**, 100 (1968).

[10] F. Gesmundo, N. Pernicone, P. Rossi und G. B. Bonino, *Rend. Accad.. Naz. Lincei*, **46**, 80 (1969).

[11] F. Gesmundo und P. Rossi, *Ann. Chim.* (*Ital.*), **60** 139 (1970).

[12] H. Hobert und D. Arnold, Proceedings of the Conference on the Application of the Mössbauer Effect. Tigany, Hungary 1969. Akademiai Kiadó, Budapest.

Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht die Aussage, daß die Fe^{2+} -Ionen nicht locker an der Oberfläche des Katalysators gebunden, sondern fest im Gitter eingebaut sind.

Beim Katalysator 3 tritt außerdem eine ionische Fe^{2+} -Phase auf, die zum Beispiel bei der Reduktion von Fe_2O_3 auf SiO_2 mit Wasserstoff der Bildung von FeO zugeschrieben wurde. [13] Dieser Fe^{2+}-Anteil wird auch bei 300° nicht vollständig oxydiert, wie auch ein Teil des katalytischen Fe^{2+} beim Katalysator 3 nicht reoxydiert wird. Der Grund dafür sollte im hohen Eisengehalt dieser Probe zu suchen sein, so daß bereits bei relativ niedrigen Temperaturen bleibende Phasenumwandlungen auftreten. Die Bildung eines beträchtlichen Fe^{3+} -Anteils in Form von α-Fe_2O_3 beweist das (Abb. 4). Aus DTA Untersuchungen läßt sich ableiten, daß die Bildung von kristallinem α-Fe_2O_3 erst bei ca 620° stattfindet [7,14]. Unter katalytischen Bedingungen kann, wie aus unseren Messungen hervorgeht, diese Umwandlung bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen ablaufen. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, führten beim Katalysator 3 die Bildung von α-Fe_2O_3 und reinem ionischen Fe^{2+} zu Abnahme der Aktivität und zur Verringerung der Selektivität.

Die Identifizierung der katalytischen Fe^{2+}-Phase als Bestandteil einer magnetitähnlichen Verbindung ist in diesem Zusammenhang abwegig, weil die elektrische Leitfähigkeit der Proben sonst stark ansteigen müßte. Gerade der Katalysator 1 mit der größten Aktivität besitzt ein Minimum der elektrischen Leitfähigkeit σ^1.

Die Mößbauerspektrometrie ist hervorragend geeignet, Phasenzusammensetzung und Wertigkeit des Eisens in $MoO_3-Fe_2O_3$ und $MoO_3-Bi_2O_3-Fe_2O_3$-Mischoxid Katalysatoren zu untersuchen. Eine reversibel oxydierbare Fe^{2+}-Phase kann für die Wirksamkeit dieser Katalysatoren bei der Methanoloxydation verantwortlich gemacht werden. Es wurde eine direkte Korrelation mit experimentell bestimmten Aktivitäten erreicht.

[13] D. Arnold, *Z. Chem.*, **8**, 197 (1968).

[14] A. Popescu, E. Segal, E. Bădărău und D. Fătu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 471 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1893–1900 (1971)

ÉTUDE DE LA DÉSHYDROGÉNATION OXYDATIVE DE L'ÉTHYLBENZÈNE*

GEORGETA CSOMONTANYI, MAGDALENA BALMEZ et MARIŢA NETTA
Institut PETROCHIM, Ploieşti, 291, Bd-ul Republicii

Reçu le 15 février 1971

La réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène se déroule avec des conversions limitées par l'équilibre thermodynamique. Par l'emploi des accepteurs d'hydrogène, les conversions à l'équilibre seront considérablement augmentées dans le système de réaction. On présente une étude cinétique de la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène, utilisant le SO_2 comme accepteur et comme diluant inerte l'azote, pour diminuer la pression partielle de l'hydrocarbure, en présence d'un catalyseur à base de phosphate de calcium et de nickel avec de l'oxyde de chrome comme promoteur. On caractérise le catalyseur par l'énergie d'activation dans la réaction étudiée, en relevant le rôle du SO_2 comme promoteur de la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène.

Ces dernières décennies, la production mondiale de styrène a connu un développement impétueux. Les recherches dans cette direction se déployent intensément sur la ligne du perfectionnement des technologies existantes, ainsi que de l'élaboration de nouvelles technologies.

Parmi les procédés modernes pour l'obtention du styrène compte aussi la déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène en présence d'accepteurs d'hydrogène (halogènes, oxygène, composés du soufre) et des systèmes catalytiques adéquats, procédés décrits dans certains brevets[1–6] parus dernièrement, caractérisés par des rendements et des sélectivités élevées à des températures plus basses que dans le cas de la déshydrogénation de l'éthylbenzène sans accepteurs.

---

[1] C. R. Adams (to Shell Oil Comp.), S.U.A. pat., 3 299 155, 17 janvier 1967.

[2] I. S. Pasternak, Brit. Pat. 1 155 527, 18 juin 1969

[3] L. Bajars et N. Princeton (to Petro-Tex Chem. Corp.), S.U.A. Pat. 3 308 187, 7 mars 1967.

[4] L. Bajars et N. Princeton (to Petro-Tex Chem. Corp.), S.U.A. Pat. 3 308 188, 7 mars 1967.

[5] L. Bajars et N. Princeton (to Petro-Tex Chem. Corp.), S.U.A. Pat. 3 308 198, 7 mars 1967.

[6] H. O. Danfort et R. Wood (to Marthon Oil Comp.), S.U.A. Pat. 3 406 219, 15 octobre 1968.

* Communication faite au 39e Congrès International de Chimie Industrielle, Bucarest, 1970.

Dans ses travaux, Adams[7] remarque que la transformation de l'éthylbenzène en styrène, en présence du bioxyde de soufre comme oxydant, découle avec des rendements élevés, la réaction étant faiblement endothermique et facile à maîtriser, par rapport à la déshydrogénation en présence de l'oxygène, qui est une réaction fortement exothermique. L'auteur obtient des rendements au-dessus de 80% moles avec des sélectivités élevées, sur un catalyseur $Ca_8Ni(PO_4)_6$.

Le présent travail se propose une étude thermodynamique et cinétique de la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène, en présence du bioxyde de soufre, sur un catalyseur constitué de phosphates métalliques avec de l'oxyde de chrome en tant que promoteur.

CONSIDÉRATIONS THERMODYNAMIQUES

La déshydrogénation de l'éthylbenzène est une réaction d'équilibre favorisée par l'augmentation de la température et la diminution de la pression partielle du réactant. Elle découle à des températures d'environ 600°, avec des conversions limitées. Si l'on introduit, dans le système, du bioxyde de soufre comme accepteur d'hydrogène, la réaction découle suivant le schéma :

$$3C_6H_5-CH_2-CH_3+SO_2 \rightleftharpoons 3C_6H_5-CH = CH_2+H_2S+2H_2O$$

Les calculs effectués pour la détermination des valeurs ΔG_r ΔH_r, ΔS_r, ainsi que les constantes d'équilibres à diverses températures et pressions partielles du réactant, dans le système éthylbenzène-bioxyde de soufre nous ont permis de caractériser, du point de vue thermodynamique, la réaction. Des résultats contenus dans le tableau 1 il résulte que :

— la réaction de déshydrogénation de l'éhylbenzène, en présence du bioxyde de soufre, est thermodynamiquement possible à des températures au-delà de 500°K, les équilibres étant considérablement déplacés vers la formation du styrène comparativement à la déshydrogénation de l'éthylbenzène sans accepteurs d'hydrogène ;

— les conversions à l'équilibre dépassent 90% mole, en employant du bioxyde de soufre comme accepteur, dans des conditions de température et de pression où la déshydrogénation sans accepteurs découle avec des conversions réduites ; cela résulte aussi de la figure 1, où l'on représente la conversion à l'équilibre, en % molaire, en fonction de la température (°K) pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène, à diverses pressions partielles, réalisées par dilution avec un inerte (courbes 1—3) et pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence du bioxyde de soufre (courbe 4).

---

[7] C. R. Adams, *Ind. Eng. Chem.*, 61, 30 (1969).

Tableau 1

Fonctions thermodynamiques pour la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène

T °K	$C_6H_5-C_2H_5 \rightleftarrows C_6H_5-C_2H_3+H_2$					$3C_6H_5-C_2H_5+SO_2 \rightleftarrows 3C_6H_5-C_2H_3+2H_2O+H_2S$				
	ΔG_r cal/mole	ΔH_r cal/mole	ΔS_r cal/mole grad	K_p	α_p	ΔG_r cal/mole	ΔH_r cal/mole	ΔS_r cal/mole grad	K_p	α_p
298	19892	28100	27,54	$2{,}16.10^{-15}$	—	14219	34811	69,1	$3{,}23.10^{-11}$	4,8
400	16999	28612	29,03	$5{,}14.10^{-10}$	—	7024	35656	71,58	$7{,}42.10^{-4}$	32
500	14066	29021	29,91	$7{,}12.10^{-4}$	—	−257	36213	72,94	$1{,}35.10^{\circ}$	70
600	11024	29322	30,49	$9{,}65.10^{-5}$	0,99	−7694	36430	73,54	$6{,}7.10^{2}$	90
700	7949	29551	30,86	$3{,}30.10^{-3}$	5,86	−15126	36527	73,79	$5{,}75.10^{4}$	95
800	4858	29712	31,06	$4{,}71.10^{-2}$	21,0	−22552	36416	73,71	$1{,}63.10^{6}$	97
900	1751	29824	31,19	$3{,}75.10^{-1}$	52,1	−30021	36182,8	73,56	$2{,}25.10^{7}$	98
1000	−1383	29891	31,27	$2{,}0.10^{\circ}$	81,8	−37902	35497	73,4	$2{,}26.10^{8}$	98,9

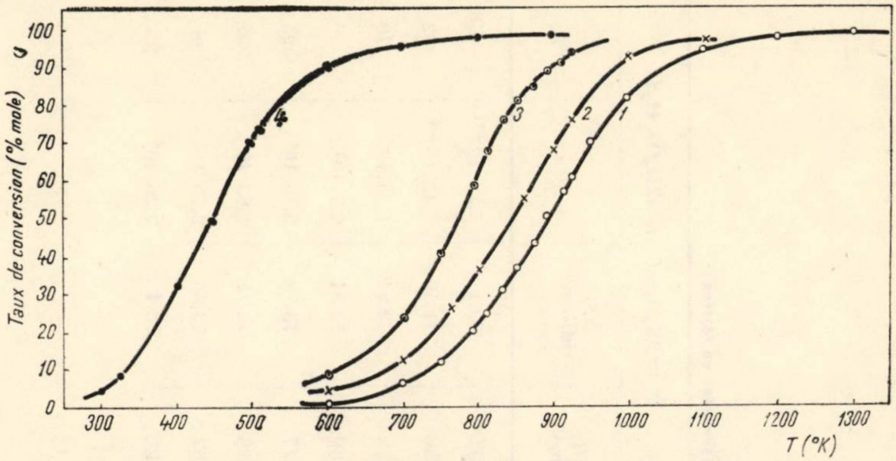


Fig. 1. — Variation de la conversion à l'équilibre avec la température:
1. P_{EB} = 1 atm... ;
2. P_{EB} = 0.2 atm (EB + inerte);
3. P_{EB} = 0.05 atm (EB + inerte);
4. P_{EB} = 0.75 atm (EB + SO_2).
Réaction: éthylbenzène-styrène + H_2.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les expériences de déshydrogénation ont été effectuées dans une installation de laboratoire en flux continu, sur une couche fixe de catalyseur dans des conditions cinétiques (le rapport θ grain/θ réacteur est d'environ 1/30 et la vitesse linéaire de passage de l'effluent par la zone de réaction est d'au moins 3 m/mn).

Comme matières premières on a utilisé de l'éthylbenzène de provenance pétrochimique, de pureté 99,6 % poids, du bioxyde de soufre d'une pureté de plus de 99 poids/100 ml de solution de bioxyde de soufre et de l'azote d'une pureté dépassant 99 % vol.

Le catalyseur, préparé selon une technologie originale correspondant à la formule $Ca_8Ni(PO_4)_6$, pour un rapport Ca/Ni = 8/1, et contenant comme promoteur 1,5 % Cr_2O_3, se caractérise par une surface spécifique réduite (sous 10 m^2/g), ayant une structure macroporeuse, avec la majorité des pores distribués dans le domaine des rayons d'environ 1 000 Å.

Les matières premières et les produits de réaction liquides et gazeux ont été analysés par chromatographie, avec double flamme d'ionisation, du type Willy Giede, ayant une colonne de 2 m, remplie d'un mélange de bentonne, squalane et dodécilphtalate déposé sur un support, à 100°—150°.

Les composés à soufre ont été dosés par des méthodes chimiques, pendant que les dépôts charbonneux sur les catalyseurs soit gravimétriquement, par la mesure de l'augmentation en poids des échantillons de catalyseur, soit par l'intégration de la courbe de bioxyde de carbone résulté de la régénération du catalyseur. Une étude préliminaire nous a permis d'établir la pression partielle optimale de l'éthylbenzène et du rapport hydrocarbure-bioxyde de soufre. L'activité du catalyseur se déroule dans des cycles de réaction de 30 minutes, suivis de régénération, les performances se maintenant non modifiées d'un cycle à l'autre, pendant de centaines d'heures de fonctionnement.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

On a poursuivi le comportement du catalyseur de phosphate de calcium et de nickel dans la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence du bioxyde de soufre, dans le domaine de 520°–580°, à un rapport molaire éthylbenzène/bioxyde de soufre/azote = 1/1/2, à des vitesses volumétriques variant de 0,5 à 5 h^{-1}. Les résultats indiqués dans le tableau 2 nous incitent à affirmer que la présence du bioxyde de soufre dans le système favorise considérablement la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène, aussi bien comme rendement, qu'en tant que sélectivité, les conversions atteintes étant de 80 à 88% mole avec des sélectivités aux environs de 80% mole dans des conditions avantageuses de température et de temps de contact.

Tableau 2

Résultats de la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène en présence de SO_2 sur le catalyseur $Ca_8Ni(PO_4)_6$

Conditions opératoires			Performances		
T°C	V. Vol h^{-1}	τ s	Rend %	Conv. % mole	Sélect. % mole
520	1,0	1,71	45,0	52,4	86,0
	1,5	1,14	42,6	48,0	88,9
	1,9	0,90	41,2	45,4	90,5
	2,5	0,68	39,2	42,1	92,9
540	0,5	3,30	69,5	88,5	78,0
	1,0	1,66	69,2	86,2	80,3
	1,6	1,04	50,5	57,7	87,2
	2,2	0,76	48,0	54,2	87,0
	3,0	0,55	41,0	45,4	88,3
	4,4	0,38	37,5	40,4	93,1
560	2,0	0,81	53,7	70,1	76,6
	2,5	0,65	52,5	61,8	85,0
	2,9	0,54	47,7	55,2	86,5
	3,5	0,51	45,5	51,3	88,8
	4,2	0,38	44,1	51,0	90,5
580	1,8	0,88	69,0	85,2	81,0
	2,0	0,79	67,1	80,2	82,7
	2,8	0,57	53,8	62,4	86,2
	3,3	0,48	50,2	59,9	87,0
	4,2	0,38	48,5	55,0	88,1
	4,6	0,34	47,9	53,6	89,4

L'effet favorable de la présence du bioxyde de soufre dans le système est montré dans la figure 2, où l'on donne les isothermes conversion-temps de contact à 500°, 520° et 540°, à la déshydrogénation de l'éthylbenzène en l'absence du bioxyde de soufre (courbes 1) et dans le cas de l'emploi du bioxyde de soufre (courbes 2). On obtient des conversions considérablement augmentées à une même température et temps de contact dans le cas de l'emploi de l'accepteur.

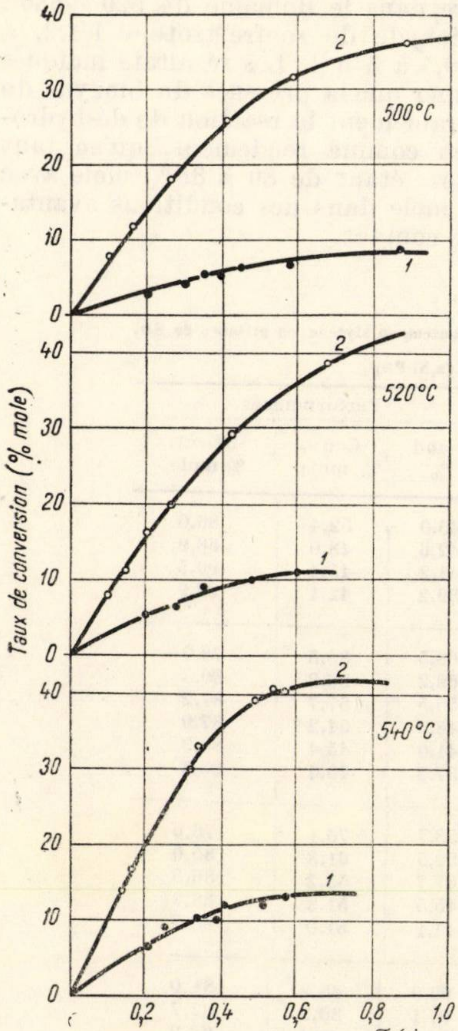


Fig. 2. — Conversion éthylbenzène-styrène fonction du temps de contact (P_{EB} = 0,25 atm)...
1, EB + N_2
2, EB + N_2 + SO_2.

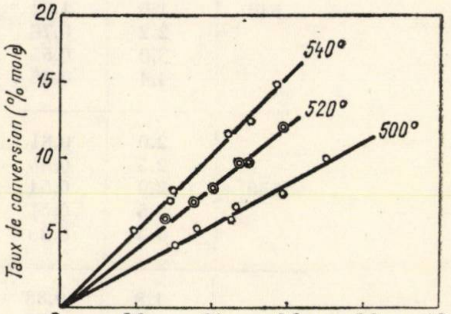


Fig. 3. — Variation de la conversion avec le temps de contact à la déshydrogénation de l'éthylbenzène au styrène, en dilution avec l'azote.

Du bilan de matériaux, résulté à la déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence du bioxyde de soufre, il a résulté qu'à des conversions élevées, à côté de la réaction principale, on tlieu des réactions secondaires, avec formation de produits de condensation qui bloquent la surface active du catalyseur et imposent sa régénération périodique. Dans le produit de réaction liquide, on a identifié et dosé la benztiophène ; le benzène et le toluène, résultant de la réaction de désalkylation de l'éthylbenzène, se forment dans des proportions fort réduites.

Pour la caractérisation cinétique du catalyseur $Ca_8Ni(PO_4)_6$, on a poursuivi la variation de la conversion de l'éthylbenzène avec le temps de contact, dans le domaine des faibles conversions, à des températures comprises entre 500—540°, à la pression partielle de l'éthylbenzène de 0,25 atm, en dilution avec l'azote et à des vitesses volumétriques comprises

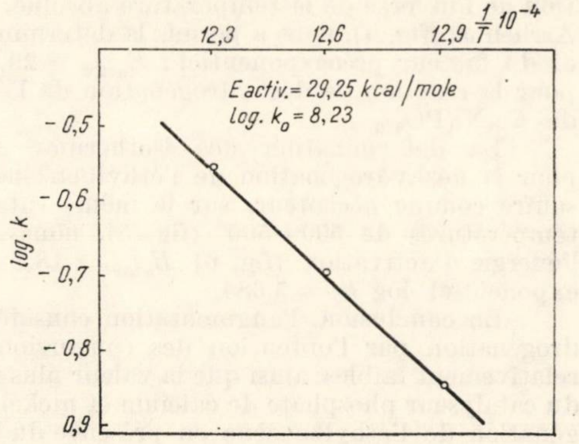


Fig. 4. — Variation de log. K en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène styrène, en dilution avec l'azote.

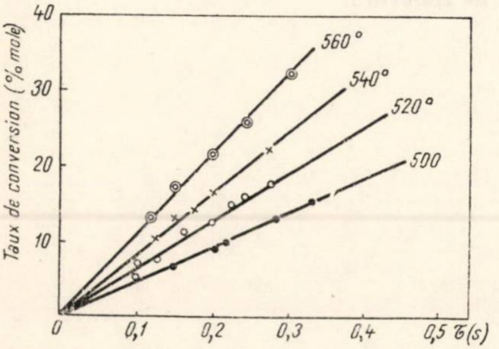


Fig. 5. — Variation de la conversion avec le temps de contact à la déshydrogénation de l'éthylbenzène styrène, en présence de SO_2.

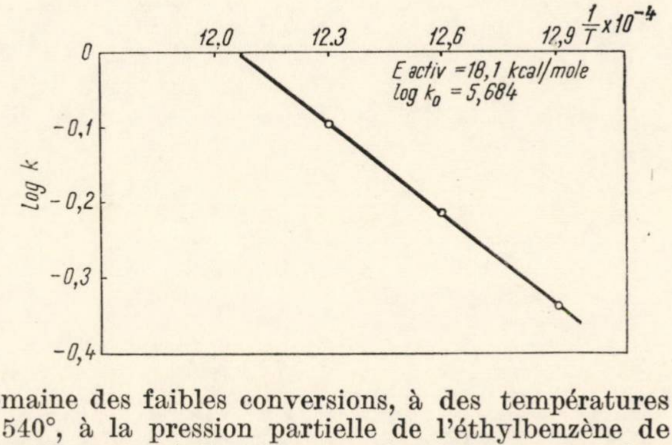


Fig. 6. — Variation de log. k en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la réaction de déshydrogénation éthylbenzène styrène, en présence du SO_2.

entre 6 et 10 h^{-1}. Des isothermes de la figure 3, on a déterminé les valeurs des constantes de vitesse, dont la représentation logarithmique en fonction de l'inverse de la température absolue, dans un système de référence Arrhénius (fig. 4), nous a permis la détermination de l'énergie d'activation et du facteur préoexponentiel : $E_{activ} = 29{,}25$ *k*cal/mole ; log $k_0 = 8{,}23$, pour la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène sur le catalyseur de $Ca_8Ni(PO_4)_6$.

La détermination des isothermes conversion-temps de contact pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène, en présence du bioxyde de soufre comme accepteur, sur le même catalyseur, dans le domaine des températures de 500—560° (fig. 5), nous a permis la détermination de l'énergie d'activation (fig. 6) $E_{activ} = 18{,}1$ cal/mole et du facteur préexponentiel log $k_0 = 5{,}684$.

En conclusion, l'augmentation considérable de la vitesse de déshydrogénation par l'obtention des conversions élevées à des températures relativement faibles, ainsi que la valeur plus faible de l'énergie d'activation du catalyseur phosphate de calcium et nickel dans la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence du bioxyde de soufre, confirment l'effet de promoteur de celui-ci sur la réaction.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1901–1917 (1971)

HYDROGEN TRANSFER REACTIONS BETWEEN HYDROCARBONS AND FREE RADICALS. I

KINETIC STUDY OF HYDROGEN TRANSFER REACTIONS BETWEEN ALKYLBENZENES OR OLEFINIC HYDROCARBONS AND THE 1,1-DIPHENYL-2-PICRYLHYDRAZYL FREE RADICAL

I. ANGHELACHE, D. SĂNDULESCU and V. VÂNTU

Department of Organic Chemistry and Petrochemistry,
Institute of Petroleum, Gas and Geology, Str. Tr. Vuia 6, Bucharest, Romania

Received July 1, 1971

The results of a kinetic study on the hydrogen transfer reactions between alkylbenzenes and olefinic hydrocarbons and DPPH are presented. The overall reaction rate equation is presented, its validity is checked and on the basis of the reaction-products, its possible uses and interpretations are discussed. Since the rate-determining step is the cleavage of the C—H bond, the trend in the computed apparent activation energies (13—26 kcal/mole) is interpreted with respect to the dissociation energies of the corresponding hydrocarbons free radicals. The differences between the apparent activation energies in the case of the aromatic hydrocarbons and those for the olefins are explained by taking into occunt the formation of molecular compounds.

Numerous studies concerning hydrogen transfer reactions in the hydrocarbon series have been published recently. They are due mainly to the need for a better understanding of the numerous technological aspects occurring on a large scale (thermal, catalytic or photochemical processes), as well as in radiolytical or biochemical processes.

The hydrogen transfer reactions are also important as initiation steps of processes occurring *via* free radicals : oxidations, polymerizations, halogenations, alkylations ; they are discussed in recent monographes and reviews. [1–4]

Of particular interest in the study of hydrogen transfer reactions are the works in which the stable 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)

---

[1] W. A. Pryor, "Free Radical Chemistry", Mc.Graw-Hill, New York, 1966, Part III.

[2] F. A. Trotman-Dickenson, "Advances in Free Radical Chemistry", vol. 1, ed. G.H. Williams, Academic Press, London, pp. 1—38.

[3] G. Sosnovsky, "Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry", MacMillan, New York, 1964.

[4] R. S. Davidson, *Quart. Rev.*, **21**, 249 (1967).

radical is used as hydrogen acceptor. In numerous papers the kinetics of the hydrogen transfer between DPPH and mercaptans, [5-7] aliphatic[6,8] or aromatic amines, [9,10] phenols, [8,11-13] alcohols. acids, anhydrides [14,15] etc., were examined. Less numerous are the papers in which this method was used for the study of the hydrogen transfer between hydrocarbons and DPPH. Works in which the donors were hydroaromatic hydrocarbons,[16,17] squalene,[18] polyphenylene,[19] anthracene, hydrocarbon polymers,[20] should be mentioned. Also, DPPH was used in studies concerning the kinetics of the polymerization of olefins. [21-24] In the last cited papers, the main part played by DPPH was that of a polymerization inhibitor since no hydrogen transfer reactions have been evinced.

No studies concerning hydrogen transfer reactions from alkylaromatic or olefinic hydrocarbons to the DPPH radical have yet been published.

The present paper presents a kinetic study of some hydrogen transfer reactions between alkylaromatic or olefinic hydrocarbons and the DPPH radical, carried out in binary systems of the type [25]:

$$\mathrm{Ph_2N-N^{\cdot}-Picryl+RH \rightarrow Ph_2N-NH\text{-}Picryl+R^{\cdot}}$$

1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl   1,1-diphenyl-2-picrylhydrazine

The hydrogen donors used were alkylbenzenes (toluene, ethylbenzene, isopropylbenzene, t-butylbenzene, *o*, *m*, *p* -xylenes *o*-t-butyltoluene, mesitylene) as well as olefins (1-hexene, 3,3-dimethyl-1-butene, 1-octene, 2-octene).

The DPPH radical has a greater selectivity for the hydrogen transfer reactions than the short lived radicals and also it enables the use of

---

[5] K. F. Russell, *J. Phys. Chem.*, **58**, 438 (1954).

[6] A. G. Brook, R. J. Anderson and J.T. Van Patot, *Canad. J. Chem.*, **36**, 159 (1958).

[7] A. J. Weil and K. Anderson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5567.

[8] J. C. McGowan, T. Powell and R. Raw, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3103.

[9] J. Osugi and M. Sasaki, *J. Chem. Soc. Japan.*, **86**, 888 (1965).

[10] J. S. Hazell and K E. Russell, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1729 (1958).

[11] J. S. Hogg, D. H. Lohmann and K. E. Russell, *Canad. J. Chem.*, **39**, 1588 (1961).

[12] S. Sing, K. R. Bhaskar and N. R. Rao, *Canad. J. Chem.*, **44**, 2657 (1966).

[13] J. C. McGowan and T. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 2160.

[14] J. P. Proll and H. L. Sutcliffe, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2090 (1963).

[15] H. Solomon and J. Swirt, *J. Polymer Sci.*, **178**, 999 (1965).

[16] E. A. Braude, A. G. Brook and R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3574.

[17] J. S. Hogg, D. H. Lohmann and K. E., Russell, *Canad. J. Chem.*, **39**, 1394 (1961).

[18] S. Kiriyama and T. Kasabo, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **31**, 2651 (1958) *Chem. Abstr*,. **53**, 15618 (1959).

[19] V. A. Vonsiatsky, G. Kaliaev and A. Berlin, *Izvest. Acad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, **2**, 304 (1964).

[20] A. Berlin and V. A. Vonsiatsky, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk*, **7**. 1312 (1962).

[21] F. Tudos, T. Berezhnikh and M. Azori, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **24**, 91 (1960).

[22] M. Katayama, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **38**, 2208 (1965).

[23] E. Collinson, F. Dainton and D. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1757 (1961).

[24] Y. Tabata, R. Shimozava and H. Sobue, *J. Polymer. Sci.*, **54**, 201 (1961).

[25] I. Anghelache, D. Săndulescu and V. Vântu, "The Republican Conference of Chemistry", Timişoara, Romania *57*, (**1966**).

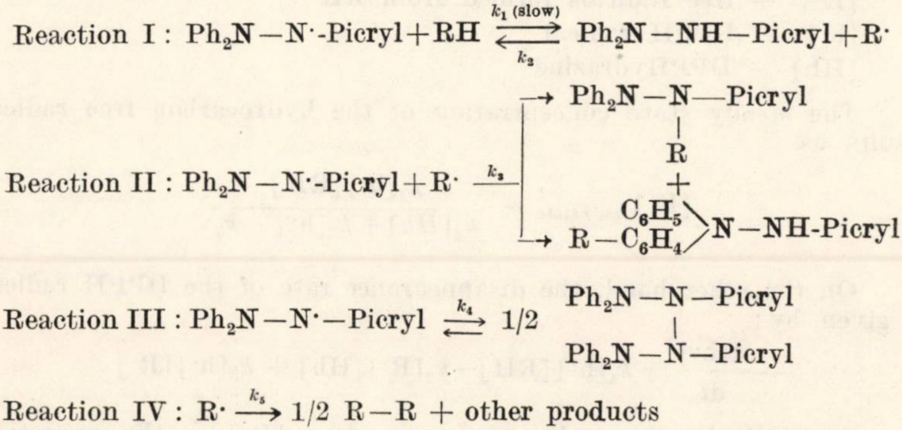
more precise and convenient experimental techniques (photocolorimetry, visible and ultraviolet spectroscopy, paramagnetic resonance).

It was assumed that the trend of the variations of the activations energies and relative reactions rates for the hydrogen transfer from the hydrocarbons examined to the DPPH radical is maintained approximately also when this last is replaced by radicals generated by peroxides, azo-derivatives or other promoters of practical interest.

THE RATE EQUATION

REACTION WITH ALKYLBENZENES

The following simplified scheme was assumed to be valid at least at low conversions :



Reaction I : $\mathrm{Ph_2N{-}N^{\cdot}\text{-}Picryl + RH} \underset{k_2}{\overset{k_1\,(\mathrm{slow})}{\rightleftarrows}} \mathrm{Ph_2N{-}NH{-}Picryl + R^{\cdot}}$

Reaction II : $\mathrm{Ph_2N{-}N^{\cdot}\text{-}Picryl + R^{\cdot}} \xrightarrow{k_3} \begin{cases} \mathrm{Ph_2N{-}N(R){-}Picryl} \\ + \\ \mathrm{(C_6H_5)(R{-}C_6H_4)N{-}NH\text{-}Picryl} \end{cases}$

Reaction III : $\mathrm{Ph_2N{-}N^{\cdot}{-}Picryl} \overset{k_4}{\rightleftarrows} 1/2\ \begin{matrix} \mathrm{Ph_2N{-}N{-}Picryl} \\ | \\ \mathrm{Ph_2N{-}N{-}Picryl} \end{matrix}$

Reaction IV : $\mathrm{R^{\cdot}} \xrightarrow{k_5} 1/2\ \mathrm{R{-}R}$ + other products

If one admits that in solution the radicalic species are solvated and that the solvation equilibria are reached rapidly one may write :

$$\mathrm{Ph_2N{-}N^{\cdot}{-}Picryl + RH} \rightleftarrows \mathrm{Ph_2N{-}N^{\cdot}{-}Picryl\cdot[RH]}$$

$$\mathrm{Ph_2N{-}N^{\cdot}{-}Picryl.\cdot[RH]} \rightleftarrows \mathrm{Ph_2N{-}NH{-}Picryl + R^{\cdot}}$$

Since the reaction takes place in solution, the two reaction schemes presented above with or without these solvation equilibria may be considered as equivalent with respect to the kinetics involved. Indeed the experimental measurements are based on the photocolorimetric determination of the overall disappearance rate of the DPPH and since both DPPH and its complexes are coloured, it is not possible by the method used, to identify which of these species is actually reacting. The possibilities of the occurrence in liquid or solid state of complex compound between DPPH and hydrocarbons will be discussed in a future paper.

In order to obtain the overall reaction rate, the rate of the DPPH disappearance in the presence of alkylbenzenes hydrocarbons was measured photocolorimetrically, at various temperatures, concentrations and molar ratios of the reactants.

The assumption that the concentration of the unstable free radicals is constant, was made i.e. $\frac{\mathrm{d}[R^\cdot]}{\mathrm{d}t} = 0$

The formation rate of the free radicals R· is written as:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{R}^\cdot]}{\mathrm{d}t} = k_1\,[h^\cdot]\,[\mathrm{R}H] - k_2[\mathrm{R}^\cdot]\,[\mathrm{H}h] - k_3\,[\mathrm{h}^\cdot]\,[\mathrm{R}^\cdot] = 0$$

where the terms in square brakets are the concentrations of:

[RH] — alkylbenzene
[R·] — free radicals formed from RH
[h·] — DPPH radical
[Hh] — DPPHydrazine

The steady state concentration of the hydrocarbon free radicals results as:

$$[\mathrm{R}^\cdot]_{\text{steady state}} = \frac{k_1[\mathrm{h}^\cdot]\,[\mathrm{R}H]}{k_2[Hh] + k_3[\mathrm{h}^\cdot] + k_5}$$

On the other hand, the disappearance rate of the DPPH radicals is given by:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{h}^\cdot]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{h}^\cdot]\,[\mathrm{RH}] - k_2[\mathrm{R}^\cdot]\,[\mathrm{Hh}] + k_3[\mathrm{h}^\cdot]\,[\mathrm{R}^\cdot]$$

By replacing here the expression for $[\mathrm{R}^\cdot]_{\text{st.state}}$ the expression (1) is obtained which gives the overall reaction rate:

$$r = -\frac{\mathrm{d}[h^\cdot]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{RH}]\,[h^\cdot]\,\frac{2\,k_3[h^\cdot] + k_5}{k_2[\mathrm{Hh}] + k_3[\mathrm{h}^\cdot] + k_5} \tag{1}$$

REACTION WITH OLEFINS

In order to explain the hydrogen transfer reactions between the olefins and the DPPH radical, the following mechanism is proposed:

Reaction I : $\mathrm{h}^\cdot + \mathrm{RH} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{R}^\cdot + \mathrm{hH}$

Reaction I′ : $\mathrm{h}^\cdot + \mathrm{RH} \xrightarrow{k_1'} \mathrm{R^\cdot H{-}h}$

Reaction I″ : $\mathrm{hH} + \mathrm{R^\cdot H{-}h} \xrightarrow{k_2'} \mathrm{H{-}RH{-}H} + \mathrm{h}$

Reaction II : $h^{\cdot} + R^{\cdot} \xrightarrow{k_3} h-R$

Reaction II′ : $h^{\cdot} + R^{\cdot}H-h \xrightarrow{k'_3} h-RH-h$

Reaction II″ : $R^{\cdot}H-h + R^{\cdot} \overset{k''_3}{\rightrightarrows} R-RH-h$

Reaction III : $h^{\cdot} \overset{k_4}{\rightleftarrows} 1/2\ h-h$

Reaction IV : $R^{\cdot} \overset{k_5}{\rightleftarrows} 1/2\ R-R$

Reaction IV′ : $R^{\cdot}H-h \xrightarrow{k'_5} 1/2\ h-RH-RH-h$
+ etc.

where :

RH = olefin
$h^{\cdot}$ = DPPH radical
hH = DPPHydrazine
$R^{\cdot}$ = free radicals derived from RH via hydrogen transfer reactions
$R^{\cdot}H-h$ = radicalic species resulting from the addition of DPPH radical to olefins.

Other reactions between these radicalic species and molecules are also possible, but these do not modify the overall form of the kinetical equation.

Since in the reaction mixtures, compounds resulting from the addition of the DPPH radical to the olefin have been identified, reaction (I′) was also included in the above simplified scheme.

In a manner similar to the above one, one obtains :

$$-\frac{d[h^{\cdot}]}{dt} = k_1[h^{\cdot}][RH] + k'_1[RH][h^{\cdot}] + \frac{k_3 k_1 [h^{\cdot}]^2 [RH]}{k_2[Hh] + k_3[h^{\cdot}] + k_5} +$$

$$+ \frac{k'_1 k'_3 [h^{\cdot}]^2 [RH]}{k'_2[Hh] + k'_3[Hh] + k_5} - \frac{k_2 k_1 [h^{\cdot}][Hh][RH]}{k_2[Hh] + k_3[h^{\cdot}] + k_5} - \frac{k'_1 k'_2 [h^{\cdot}][Hh][RH]}{k'_2[Hh] + k'_3[h^{\cdot}] + k'_5},$$

Since the individual steps in the mechanisms involving the alkylbenzenes and the olefins are analogous, one may admit that $k_2 \simeq k'_2$; $k_3 \simeq k'_3$; $k_5 \simeq k'_5$. In this way, for the overall reaction rate, one obtains :

$$r = -\frac{d[h^{\cdot}]}{dt} = (k_1 + k'_1)[RH][h^{\cdot}] \frac{2k_3[h^{\cdot}] + k_5}{k_2[Hh] + k_3[h^{\cdot}] + k_5} \qquad (1')$$

This equation is similar to (1) obtained above for the case of the hydrogen transfer from alkylbenzenes to DPPH, the only difference being that the constant k_1 is replaced here by $k_1 + k_1'$.

CHECKING OF THE RATE EQUATION

The experimental facts verifying the validity of the assumptions made in the development of the rate equation are :

The first step in the assumed reaction sequence (reaction I) is justified by the unambiguous identification in the reaction mixture of the DPPHydrazine.

Its presence was ascertained also in similar hydrogen transfer reactions. [16]

The occurrence in the reaction mixture of alkylated and arylalkylated DPPHydrazines as well as of products resulting from the dimerization of hydrocarbon free radicals, justifies the considering of reactions II and IV in the reactions sequence.

In the experimental part further arguments in favour of the proposed mechanism are presented

Since blank determinations (no alkylbenzenes in the reaction mixture but all other conditions identical to those used for the kinetic measurement) have shown that even at long times the DPPH radical concentration is practically constant, it results that reaction III may be neglected.

It seems that no dimerization of the DPPH radical (as given by reaction III) occurs, either in solution or in solid state. [26]

The overall rate equation established above, was checked experimentally by evincing the fact that in the presence of alkylbenzenes or olefinic hydrocarbons, the disappearance rate of the DPPH radical is slowed when DPPHydrazine is added to the reaction mixture. In such a case, at small $[h^\cdot]$ concentrations the term in eq. 1 containing $[h^\cdot]^2$ may be neglected and eq. 1 becomes :

$$r = -\frac{d[h^\cdot]}{dt} = \frac{k_1 k_5 [h^\cdot][RH]}{k_2 [Hh] + k_3 [h^\cdot] + k_5} \tag{2}$$

At $t = 0$, and at $[h^\cdot]$ and $[RH] = \text{const.}$ the linear equation (3) is obtained were m and n are constants ; this equation is used for the experimental checking of the assumed mechanism $r = \left(-\frac{d[h^\cdot]}{dt}\right)_{t=0} = 1/n + m[Hh]$

$$1/r = m\,[Hh] + n \tag{3}$$

In figs. 1 and 2 the reciprocal of the disappearance rate of $[h^\cdot]$ was plotted *versus* the DPPHydrazine concentration added to the system DPPH radical — hydrocarbon (toluene and 1-octene, respectively). The straight lines obtained confirm the validity of eq. (3).

---

[26] S. Singer and C. Kikuchi, *J. Chem. Phys.*, **23**, 3877 (1961).

In order to check the validity of the overall rate equation (eq. 1) the disappearance rate of the DPPH radical was measured by performing reactions which the concentration of the aromatic or olefinic hydrocarbon was held constant while that of the DPPH radical varied.

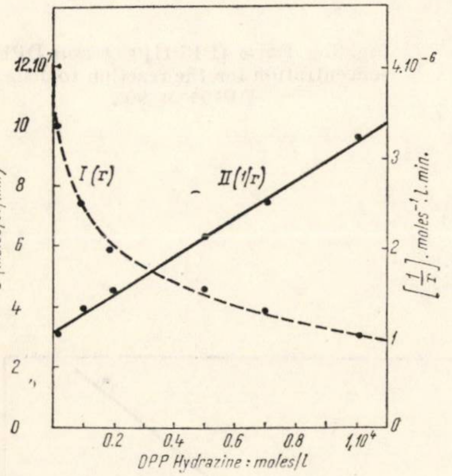


Fig. 1. — Variation of the disappearance rate (r) and of its reciprocal value ($1/r$) of the DPPH radical *versus* the DPPHydrazine concentration, for the system : toluene — DPPH at 90°.

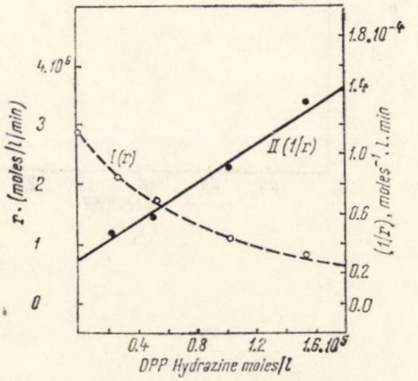


Fig. 2. — Variation of the disappearance rate (r) and of its reciprocal value ($1/r$) of the DPPH radical *versus* the DPPHydrazine concentration, for the system 1-octene-DPPH at 70°.

At $t = 0$, when $[\mathrm{Hh}] = 0$, by dividing in eq. 2 above and below the fractional line by k_1k_5 [RH], one obtains :

$$r = -\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{h}^{\cdot}]}{\mathrm{d}t} = \frac{[\mathrm{h}^{\cdot}]}{\dfrac{k_3\,[\mathrm{h}^{\cdot}]}{k_1\,k_5\,[\mathrm{RH}]} + \dfrac{1}{k_1[\mathrm{RH}]}}$$

By setting $k_3/k_1k_5\ [RH] = m'$ and $1/k_1[\mathrm{RH}] = n'$ one obtains the equation of a straight line :

$$[\mathrm{h}^{\cdot}]/r = m'[\mathrm{h}^{\cdot}] + n' \tag{4}$$

This equation is in good agreement with the experiment as shown in figs. 3 and 4.

One may also remark that the overall rate equation (1) is of first order with respect to the hydrocarbon (at least at low conversions). This result was checked by measuring the initial reaction rates in experiments in which the DPPH radical concentration was kept constant while that of the olefinic or alkylbenzenes varied.

The experimental results obtained for the cases in which toluene and 1-octene were used, are plotted in figs. 5 and 6.

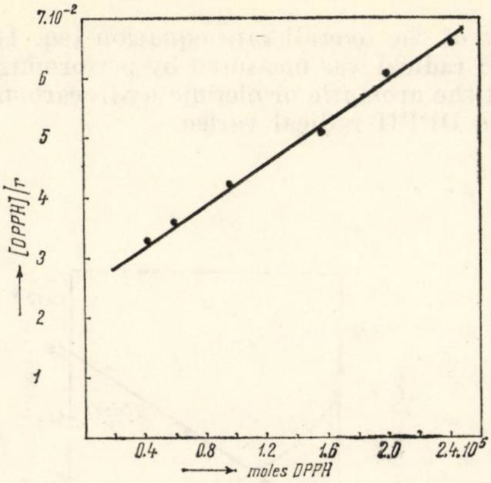


Fig. 3.— Ratio [DPPH]/*r* *versus* DPPH concentration for the reaction toluene — DPPH at 90°.

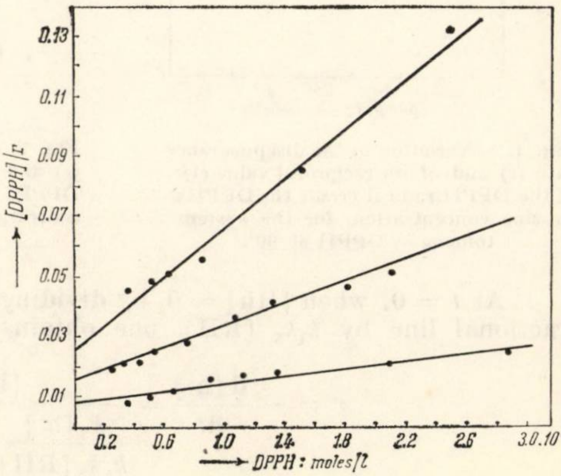


Fig. 4. — Ratio [DPPH]/*r* *versus* DPPH concentration for the reaction 1-octene + DPPH at 60°, 70° and 80° in benzene solution.

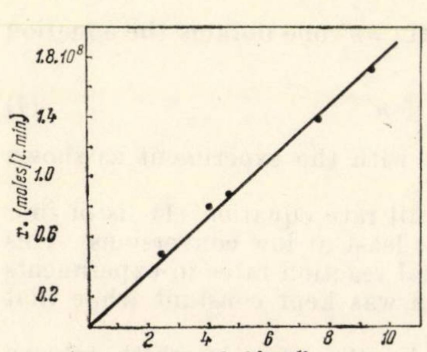


Fig. 5. — Dependence of the disappearance rate (*r*) of DPPH on toluene concentration, in benzene solution at 90°.

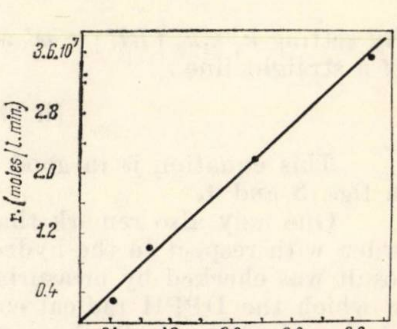


Fig. 6. — Dependence of the disappearance rate (*r*) of DPPH on the 1-octene concentration, in benzene solution at 70°.

They show that the reaction is of first order with respect to the hydrocarbon. The apparent reaction order with respect to the DPPH radical can be either 1 or 2, depending, as it will be shown bellow, on the concentration range of the reagents and on the numerical values of the reaction rate constants.

In this way the rate equation obtained in this work allows to interpret apparently conflicting papers.

The hydrogen transfer reaction from 9,10-dihydroanthracene to the DPPH radical, was reported by some authors as being of first order with respect to DPPH[17] while other authors obtained results verifying a second order kinetics.[16]

Both results may be understood if in the overall rate equation proposed above, the terms representing the effects of the successive reactions are maintained or neglected, depending on the experimental conditions employed.

Indeed if the overall rate equation (1) is written as:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{h}^{\cdot}]}{\mathrm{d}t}=\frac{2k_1k_3[\mathrm{h}^{\cdot}]^2[RH]}{k_2[\mathrm{Hh}]+k_3[\mathrm{h}^{\cdot}]+k_5}\left[1+\frac{k_5}{2k_3[\mathrm{h}^{\cdot}]}\right]$$

in case $2k_3[\mathrm{h}^{\cdot}] > k_5$, it becomes:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{h}^{\cdot}]}{\mathrm{d}t}=\frac{2k_1k_3[\mathrm{h}^{\cdot}]^2[\mathrm{RH}]}{k_2[\mathrm{Hh}]+k_3[\mathrm{h}^{\cdot}]} \tag{5}$$

The slowing-down effect produced on the DPPH radical disappearance rate when DPPHydrazine is added to the reaction mixture suggests that $k_2[\mathrm{Hh}] \gg k_3[h^{\cdot}]$ and consequently eq. (5) becomes:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{h}^{\cdot}]}{\mathrm{d}t}=\frac{2k_1k_3[\mathrm{h}^{\cdot}]^2[\mathrm{RH}]}{k_2[\mathrm{Hh}]} \tag{6}$$

which is of first order with respect to the hydrocarbon and second order with respect to the DPPH radical. A similar result was obtained by Braude and co-workers[16] when studying the hydrogen transfer reactions from hydroaromatic hydrocarbons and the DPPH radical.

On the other hand, for the case of initial reaction rate i.e. $[\mathrm{Hh}]=0$, eq. (5) may be written:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{h}^{\cdot}]}{\mathrm{d}t}=2k_1[\mathrm{h}^{\cdot}][\mathrm{RH}] \tag{7}$$

Eq. (7) is of first order in DPPH concentration in agreement with the results of Hogg and coworkers.[17]

In the present study the use of the initial reaction rates was preferred since it has at least two advantages :

It diminishes the contribution of secondary reactions to the overall reaction rate and also allows to perform reaction rate measurements within a wide concentration range.

On the other hand, by using the ESR method and by considering valid the first order rate equation obtained above, the rate constant k was obtained for this system. Its value $k_{25} = 5.05 \times 10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$ may however be rather approximate since it is based on a small number of experimental data.

For the hydrogen transfer reactions the values of the apparent activation energies and the relative velocities were also computed. These values are given in table 1.

Table 1

Apparent activation energies for the hydrogen transfer reaction between alkylbenzenes, olefinic hydrocarbons and DPPH radical

Hydrocarbon	Apparent activation energies (kcal/mole)	Relative reaction rate	$RH + t\text{-}BuO^{\cdot}$ ref.[27]	$RH + CH_3^{\cdot}$ ref.[28]	$RH + C_6H_5^{\cdot}$ ref.[29]
Toluene	26 ± 0.5	1	1	1	1
Ethylbenzene	23 ± 0.5	5	3.2	4.1	4.6
Isopropylbenzene	21 ± 0.5	12.7	6.8	12.9	9.7
ortho-Xylene	14 ± 0.5	2.3	—	—	—
meta-Xylene	21 ± 0.5	1.46	1.44	—	—
para-Xylene	20 ± 0.5	1.44	1.52	—	—
o-t-Butyltoluene	16 ± 0.5	—	—	—	—
Mesitylene	13 ± 0.5	4.67	—	—	—
1-Hexene	16 ± 0.5	—	—	—	—
1-Octene	16 ± 0.5	—	—	—	—
2-Octene	13 ± 0.5	—	—	—	—
3,3-Dimethyl-1-butene	24 ± 0.5	—	—	—	—

The apparent activation energies were computed by means of an Arrhenius type equation, which fits well the experimental results in the temperature range 60—90°.

Table 1 contains also the relative rates of hydrogen extraction (rate of toluene = 1) by some reactive free radicals ($t.BuO^{\cdot}$, $CH_3^{\cdot}$, $C_6H_5^{\cdot}$) as measured by other authors.

One may remark that for both short lived and stable free radicals, the same variation trend is present but values of the energies of activation are greater for mono alkylbenzenes. The apparent activation energies decrease in the order : toluene $>$ ethylbenzene $>$isopropylbenzene$\geqslant$xylene $\geqslant$ *o*-t-butyltoluene $>$mesitylene.

The hydrogen transfer rate between benzene or t-butylbenzene and DPPH is practically equal to zero since this hydrocarbon lacks the reactive benzylic hydrogen atoms.

By using the numerical values for the term n in eq. (4) at various temperatures, the rate constant k_1 for the hydrogen transfer step was obtained from the relation $k_1 = 1/n[RH]$.

---

[27] C. Walling and S. Thaler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3877 (1961).

[28] J. A. Meyer, V. Stannet and M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 25 (1961).

[29] F R.. Bridger and G. A. Russell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3754 (1963).

Table 2 contains the k_1 values for the reaction 1-octene-DPPH (concentration of 1-octene : 0.5 moles. l^{-1}).

Table 2

Values k_1 for the transfer reaction between 1-octene and DPPH radical

Tem. (°C)	n (min)	k_1 [$mole^{-1}.min.^{-1}$]
60	$(2.52 \pm 0.25).10^2$	$(7.8 \pm 0.8).10^{-3}$
70	$(1.52 \pm 0.25).10^2$	$(13 \pm 0.2).10^{-3}$
80	$(0.75 \pm 0.25).10^2$	$(26 \pm 0.5).10^{-3}$

By using the k_1 values of table 2 and the expression of the term m in eq. (4), i.e. $m = k_3/k_1k_5$ [RH] the values of the ratio k_3/k_5 given in table 3 were obtained.

Table 3

Ratio k_3/k_5 for the transfer reaction between 1-octene and DPPH radical

Temp. (°C)	$m = k_3/k_1k_5$ [RH] [min. mole.l^{-1}]	k_3/k_5 [$mole^{-1}$]
60	$(4.15 \pm 0.25).10^5$	$1.74.10^3$
70	$(1.91 \pm 0.25).10^5$	$1.27.10^3$
80	$(0.67 \pm 0.25).10^5$	$1.00.10^3$

DISCUSSION

The apparent activation energies obtained in this work are of the same order of magnitude as those obtained for the similar reactions of the hydroaromatic hydrocarbons, determined by Braude and al.[16]

The important disagreement between the values of Braude[16] and Hogg[17] for the hydrogen transfer between 9,10-dihydroanthracene and DPPH, i.e. 26 kcal/mole and 10 kcal/mole, respectively, is due probably to the experimental methods used for the kinetic study.

In the series of the alkylbenzenes examined by us here, the apparent activation energies follow the trend of the respective dissociation energies. The straight line drawn in fig. 7 correspond it the equation : E(kcal/mole) $= 16.2 + 0.22\ \Delta H(R^{\cdot})$ kcal/mole.

The same conclusion is etablished by Trotman-Dickenson[30] for the reaction of the alkane series with the methyl radical.

---

[30] F. A. Trotman-Dickenson, *Chem. and Ind.*, **1965** 379.

This also confirms the assumption that the rate-determining step is the elementary reaction during which the hydrogen atom is broken from the substituent of the aromatic ring. The parallelism existing between the variation of the apparent activation energies and the variation of the enthalpies of formation of the benzylic-type free radicals, is also noteworthy.

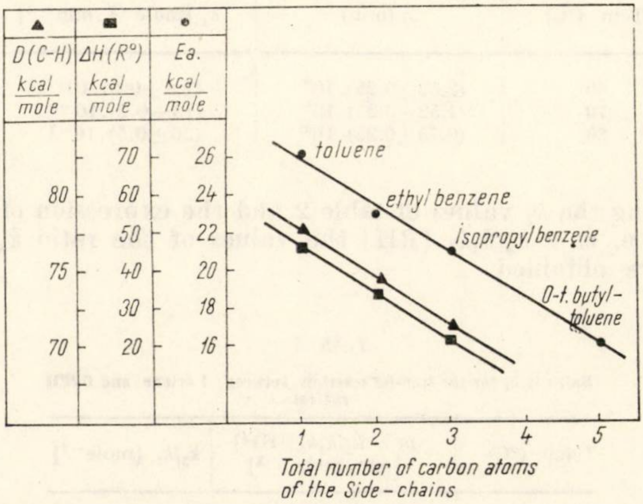


Fig. 7. — Comparison between the variation of the apparent activation energy for the hydrogen transfer reactions from alkylbenzenes and the dissociation energies or the enthalpies of formation of the corresponding free radicals of benzylic type.

The apparent activation energies for the studied alkenes are of a similar order of magnitude; the only exception, t-butyl-ethylene has a greater value as compared to 1-octene and 1-hexene probably since it lacks the allylic hydrogen atoms.

Other reactions may take place besides the transfer of the allylic hydrogen atom such as classical addition of the DPPH radical to the olefinic double bond or transfer of hydrogen atoms differing from those in allylic position. The values of the rate constant *k* at various temperatures were used above for obtaining the activation energy of the first step in the reaction succession, considered in this work. In the case of 1-octene reacting with DPPH the obtained value (16 kcal/mole) is identical with that of the apparent activation of the overall reaction. It follows that reaction I is, as assumed, the rate-determining step.

From the variation of the k_3/k_5 values with the temperature (for a given reaction type) the value $E_5 - E_3 = 8.5 \pm 0.5$ kcal/mole was obtained; this value confirms also the proposed reaction mechanism.

There exists a net difference between the apparent activation energies of the two hydrocarbon classes (aromatic and olefinic) examined. This difference is noteworthy since the dissociation energies of the hydrogen atoms from olefins and alkyl chains bonded to benzene, are of the same order of magnitude though the values given by various authors are rather scattered.[31,32]

It seems evident that in the examined reactions, besides the breaking of the hydrogen atom an additional phenomenon occurs. Indeed, if the dissociation energies were solely responsible for the variation of the potential energy of the reacting system, comparable values of the apparent activation energies would have resulted for the two types of reactants.

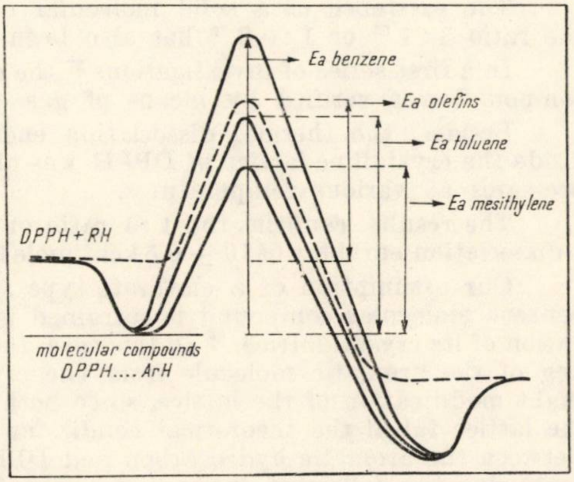


Fig. 8. — Schematic variation manner of the potential energy, during the DPPH—RH reactions.

(The only trend in the values would have been related to the differences in the dissociation energies of the primary, secondary and tertiary benzylic hydrogen atoms).

In our opinion, the observed differences may be interpreted by taking into occount non-specific physical interactions and specific chemical interactions between DPPH and the aromatic hydrocarbon. These interactions may influence the stability either of some molecular compound formed in solution or of the transition complex, as shown in fig. 8.

The following reaction sequence is therefore assumed to take place.

$$\mathrm{DPPH} + \mathrm{ArH} \overset{\mathrm{ast}}{\rightleftarrows} [\mathrm{DPPH}\ldots.\mathrm{ArH}] \xrightarrow[\text{extraction}]{\text{hydrogen}} \mathrm{DPPHydrazine} + \mathrm{Ar}^{\cdot}$$

Since in the present study, only the overall disappearance rate of DPPH radical was followed, the reaction by which the molecular compound is formed has as only effect the introduction of a supplementary constant in the overall rate equation.

---

[31] J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, **66**, 465 (1966).

[32] V. I. Vendeev, *Doklady Acad. Nauk S.S.S.R.*, **114**, 57 (1957).

In fact it is most probable that such molecular compounds are formed as a result of some fast reverse reactions and have a practically constant concentration. In this way their formation exerts no influence on the formal kinetics of the hydrogen transfer reactions as established above.

Some recent papers [33,34] have shown that in solution, charge transfer complexes having a low stability occur between DPPH and aromatic hydrocarbons or some functional derivatives.

The existence of a solid molecular compound DPPH-benzene in the ratio 1 : 1 [35] or 1 : 0.8 [36] has also been evinced.

In a first series of investigations [37] the composition of this molecular compound was verified by means of gas chromatography.

Besides, the thermal dissociation energy of the benzene existing inside the crystalline lattice of DPPH was obtained from the dissociation pressures at various temperatures.

The results confirm the 1 : 1 ratio of the components and yielded a dissociation enthalpy of 10 ± 0.5 kcal/mole for a clathrate-type structure.

Our assumption of a clathrate-type structure of the solid DPPH-benzene molecular compound is sustained by X-ray diffraction determination of its crystal lattice. [38] In this case, the inclusion into, or the expelling of the aromatic molecule from the crystal lattice produce only a slight modification of the lattice, since both the aromatic molecule and the lattice fullfil the theoretical conditions necessary for clathration. [39] Between the aromatic hydrocarbon and DPPH (and DPPHydrazine respectively) the following interactions may be admitted: 1) nonspecific physical; 2) specific of the charge transfer complex type, depending on the donor-acceptor properties of the two components; 3) specific as those between $C-H\ldots NO_2$ dipoles of neighbouring aromatic rings.

All these possibilities may be regarded as being electrostatic interactions between the NO_2 dipoles and the π quadrupoles of the aromatic rings.[40] Since these interactions have energies of some kcal/mole [41] they may explain the observed difference between the activation energies of the two hydrocarbon classes examined here.

Also, one can explain the effect of the number and position of the substituents with the same total number of carbon atoms (ethylbenzene, isopropylbenzene, xylenes, mesitylene), on the greater or poorer probabilities to achieve favourable contacts for the transfer of the hydrogen atom through the rotation of the quasiplanar aromatic molecule, bonded in this molecular compound with respect to the case of olefines nonbonded in any complex.

---

[33] H. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **39**, 208 (1963).

[34] R. Sagdeev and I. O. Molin, *Zhur. struct. Khim.*, **7**, 38 (1966).

[35] J. Zanchetta, A. Marchand and A. Pacault, *Compt. rend.*, **288** 1496 (1964).

[36] J. Lothe and Gunnar Eia, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1535 (1958).

[37] I. Anghelache, D. Săndulescu and V. Vântu, to be published.

[38] D. E. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 4280 (1967).

[39] V. Vântu and D. Săndulescu, *Analele Romăno-Sov.*, **3**, 99 (1960).

[40] D. Fenly and R. Scott, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4103 (1967).

[41] R. Miller and W. J. Winne, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2375.

EXPERIMENTAL

1) *Reactives*

The 1,1-diphenyl-1—2-picrylhydrazine (*DPP Hydrazine*) was obtained from the reaction of picryl chloride and 1,1-diphenylhydrazine.[42] The picryl chloride and 1,1-diphenylhydrazine were obtained by known methods.[43,44] The purity of the obtained 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazine was verified by physical methods : fusion point, elementary analysis. thin-layer chromatography ; its UV and IR spectra were compared with those published in.[45,46] The synthetized 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazine had the following combustion :

Analyses for $C_{18}H_{13}N_5O_6$: *Calcd.* : C, 54.68 ; H, 3.29 ; N, 17.72 ;
Found : C, 54.58 ; H, 3.35 ; N, 17.58.
F.p. = 170—171 ; Lit. 171°

The 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical (*DPPH*) was obtained by oxidizing DPPHydrazine with PbO_2.[42] The product was recrystallized and also purified by preparative chromatography on an Al_2O_3 column inactivated with 10 % H_2O.[47] Its purity was checked by thin-layer chromatography, the UV, IR, ESR spectra were compared with those published.[45,46,48]

Benzene p.a. — IR (Union Chim. Belge) ; *toluene* p.a. — IR (Union Chim. Belge) ; *ethylbenzene* p.a. — IR (Fluka) ; *isopropylbenzene* p.a. (Fluka) ; *o, m, p xylenes* p.a. (Union Chim. Belge) ; *mesitylene* p.a. (Serva) .

Benzene p.a. — IR (Union Chim. Belge) ; *toluene* p.a. — IR (Union Chim. Belge) ; *ethylbenzene* p.a. — IR (Fluka) ; *isopropylbenzene* p.a. (Fluka) ; *o, m, p xylenes* p.a. (Union Chim. Belge) ; *mesitylene* p.a. (Serva) :

The above compounds were distilled over metallic Na in N_2 atmosphere. Their purity was checked by gas chromatography.

t-Butylbenzene was obtained by the alkylation of benzene with tert-buthanol in presence of H_2SO_4.

o-t-Butyltoluene was prepared from the Grignard derivative of *o*-bromo-toluene (obtained from *o*-toluidine[49]) and *o*-t-butyl bromide. It was puryfied by gas-phase preparative chromatography. Both t-butyl benzene and *o*-t-butyl toluene were distilled over metallic Na in N_2 atmosphere. Their purity (over 99.5 %) was determined by measuring the boiling-points, refractive indexes, elementary analysis and also by gas-phase chromatography.

1-Octene, 2-octene, 1-hexene -p.a. (*Carlo Erba*) were prepared from peroxide traces by washing with $FeSO_4$ solution followed by percolation through a SiO_2 gel column and distillation in N_2 atmosphere.

3,3-Dimethyl-1-butene (*t-butyl-ethene*) were prepared as previously described.[50] The product was purified by gas-phase preparative chromatography. Its boiling point and refractive index are identical with published ones. In all cases the purity of the used olefins as given by gas--phase chromatography, was over 99.5 %.

---

[42] H. R. Poirier, E. Kahler and F. Benington, *J. Org. Chem.*, **17**, 1437 (1962).

[43] K. Okon, *Roczniki Chem.*, **33**, 45 (1959).

[44] M. Pesez and P. Poirier, "Methodes et reactions de l'analyse organique", vol. 2 Ed. Masson et Cie , Paris, 1953, p. 169.

[45] A. Henglein, *Makromol. Chem.*, **15**, 196 (1955).

[46] W. Otting and K. Keiner, *Chem. Ber.*, **87**, 1205 (1954).

[47] T. Laederich and P. Traynard, *Compt. rend.*, **254**, 1826 (1962).

[48] A. Hutchison, C. Pastor and G. Cowalsky, *J. Chem. Phys.*,, **20**, 534 (1952).

[49] "Organic Synthesis" vol. 1, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, p. 135.

[50] M. Dolliver, T. Gresham and G. Kistiakowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 831 (1937).

2) *Analysis of some of the reaction products resulting in the toluene--DPPH system.*

The experiments performed in preparative ends in the toluene-DPPH system were carried out at DPPH concentrations in the range $1-7\times10^{-3}$ mole/l.

The working temperature was 90° and the reaction time lasted until the complete disappearance of DPPH (about 20 h). After the unreacted toluene was vacuum-distilled, the DPPHydrazine in the raw product was oxidized (PbO_2) to the corresponding free radical; its quantitative determination was performed colorimetrically.

Thus, 0.0364 g of the raw product was oxidized by PbO_2 in benzene leading to 0.0281 g product identified as DPPH; it results that 77 % of the raw product was DPPHydrazine. The above method was checked by using it on pure DPPHydrazine. Thus 0.0288 g pure DPPHydrazine give 0.0283g DPPH (yield 98 %). By extracting the raw product with petroleum ether and concentrating the extract, the presence of 1,2 diphenylethane was ascertained by gas-phase chromatography and comparison with standards. The main products, obtained while studying the toluene-DPPH system, were analysed by thin-layer chromatography Merck-Kieselgel G with 10—40 μm grains was used as adsorbent. A device allowing the obtaining of variable--thickness layers was used; 1—2 mm thick layers and benzene elution were used.

The plates were activated for 2 hours at 120° before use. Since the reaction products are coloured, no chemical developing of the various spots, was necessary. The compound extracted from the spot assigned to DPPHydrazine had a r_f value identical to that of standard DPPHydrazine; also, on the spot oxidation with PbO_2 resulted in the violet colour characteristic of DPPH.

In order to characterize the DPPHydrazine, this was extracted with benzene from its corresponding spots on the thin-layer plates. After the benzene was removed, the residue was again submitted to thin-layer chromatography, the elution being carried out with acetone.

A single spot corresponding to the DPPHydrazine was obtained. The melting point, UV, IR spectra, elementary analysis of the product extracted from this spot were those of pure DPPHydrazine. The analysis of DPPHydrazine was also performed *via* reduction with $SnCl_2$[51] of the raw product resulting from the toluene-DPPH reaction. Starting with about 1 g raw product, about 0.1 g diphenylamine resulted from $SnCl_2$ reduction, in Et_2O solution. The amine was identified by comparison with pure standards, in gas-liquid-chromatography and also by thin-layer chromatography. In the mixture resulting in the reduction reaction, 1,3,4,5-tetraamino-benzene was also obtained. In order to identify it, the condensation with benzyl was carried out and the obtained product, namely diphenyl-2—3-diamino-5—7-quinoxaline, was characterized by m.p., 256—259° (lit. 260°) and elementary analysis.

Analyses for $C_{20}H_{16}N_4$: *Calcd.*: C, 76.92; H, 5.12; N, 17.95;
Found: C, 76.62; H, 5.21; N, 18.20.

It may be stressed that the above reactions were first performed starting with pure DPPHydrazine. On the other hand, another N-substituted product has been separated from the reaction mixture, For reasons given below, this product is considered to be 1,1-diphenyl-2-benzyl-2-picrylhydrazine. The component obtained from the corresponding thin-layer spots has the same r_f values as 1,1-diphenyl-2-benzyl-2-picrylhydrazine synthetized in laboratory;

---

[51] S. Goldschmidt and K. Renn, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **55**, 637 (1922).

it may not be oxidized by PbO_2. Its IR spectrum has bands at 3.41μ and 3.50 μ which may be assigned to the $-CH_2$ group, and also bands characteristic of the DPPHydrazine skeleton. Also, no bands assignable to the NH band, have been identified.

It is noteworthy that the UV spectrum of the derivative considered to be the substituted DPPHydrazine, is very similar to that of 1-phenyl-1-(*p*-nitro phenyl)-2-picrylhydrazine which was identified by Suzuki and al. [52] in the products of the photochemical decomposition of DPPH. Another compound having probably a structure of the type 1 phenyl-1-(p. benzyl phenyl)-2-picrylhydrazine has been also isolated. It may be oxidized by PbO_2 leading to a violet coloration (characteristic of the DPPH radical) and has absorption bands characteristic of the NH band (2.06 μ) and of the $-CH_2$ in the benzyl group (3.41 μ and 3.50 μ). The probable structure of this compound is 1-phenyl-1-(p. benzyl phenyl)-2-picrylhydrazine.

The IR spectra were obtained by means of a double beam grating spectrophotometer "Spectromaster", while the UV spectra by means of a Jobin-Yvon spectrophotometer.

3) *Analysis of some of the reaction products resulting in the 1-octene-DPPH system*

The reaction mixture obtained in working conditions similar to those used in the kinetic studies was purified from the benzene and unreacted 1-octene. A small amount of an oily product was isolated in which times of 1-octene (such as hexadecene) have been identified by means of IR spectra and gas-phase-chromatography. By using the working technique given in § 2 above, for the thin-layer chromatography, DPPHydrazine has been identified as well as products which in their IR spectra have both bands characteristic of the DPPHydrazine structure and bands assigned to the NH and $-CH_2$ groups (2.06 μ ; 3.41 μ ; 3.50 μ). Based also on the elementary analysis the following structures were assigned to those products : 1,1-diphenyl-2-octyl-2-picrylhydrazine and 1-phenyl-1-(*p*-octyl phenyl-2-picrylhydrazine)

Analyses for : $C_{26}H_{29}N_5O_6$: *Calcd.* : C, 61.54 ; H, 5.72 ; N, 13.81

Found : C, 61.07 ; H, 5.33 ; N, 13.91.

4) *Kinetic measurements*

The DPPH disappearance rate in the presence of various alkylbenzenes or olefinic hydrocarbons was observed by means of a Pulfrich photocolorimeter ; the absorption at $\lambda = 5300$ Å (red filter) was measured after various time intervals. Vials sealed in N_2 atmosphere were used throughout. Constant temperatures ($\pm$ 0.05 °C) were maintained by means of a Höppler ultrathermostat.

WORKING CONDITIONS

DPPH concentrations were in the $2 \times 10^{-4} - 29 \times 10^{-4}$ moles/l range. The alkylbenzenes hydrocarbons were used either as pure compounds as 0.2—10 moles/l solutions in benzene. The olefinic hydrocarbons were used as 0.26—3.7 moles/l solutions in benzene.

The measurements were carried out at temperatures in the 50—90° range.

---

[52] A. Suzuki, H. Takahasi and K. Shiomi, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **36**, 644 and 998 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1919–1924 (1971)

AROMATIC BIS-ETHERS. II[1]

CONDENSATION OF SODIUM NITROPHENOXIDES WITH DICHLORMETHYLATED DERIVATIVES

M. IOVU and NADIA NICOLAU

University of Bucharest, Pedagogical Institute Chair of Chemistry,
Şoseaua Panduri 90, Bucharest, Romania

Received July 20, 1971

The synthesis of nine new bis-nitroethers of the aromatic bis-ether class is presented. We have made use of the reaction between sodium phenoxides and dichlormethylated derivatives in conditions similar to those of our previous paper.[1] The sodium-nitrophenoxides were, however, not obtained through the reaction of nitrophenols with sodium hydroxide as in the previous paper, but by the reaction of nitrophenols with sodium alkoxide.

In[1] we have presented another synthesis method for a new class of bis-ethers with a general formula $Ar-O-CH_2-Ar-CH_2-O-Ar$ in which oxygen is directly bound by a valence to an aromatic nucleus, and by the second valence through a methylene group to an aromatic nucleus (common to both ether functions).

The present paper presents the results of the synthesis of some aromatic bis-ethers having a general formula $O_2N-Ar-O-CH_2-Ar-CH_2-O-Ar-NO_2$ in which the aromatic nucleus, directly bound to oxygen, is resplaced by a nitro group in *ortho*, *meta* or *para* position. The bis-nitroethers of this class have not yet been synthetized, but benzylnitrophenylethers [2,3] are known. p-Nitrophenyl-benzyl-ether was already synthetized in 1901 by Spiegel and Sabbath. [2] The authors have used the reaction between potassium phenoxide and benzyl chloride in a closed tube at 100°. The yield is not mentioned. This synthesis was recently resumed [3] but without giving any precisions on the technique used or on the yield.

To obtain bis-(nitro-phenoxy)-*p*-xylene, we have not employed the method used by the above mentioned authors for nitrophenyl-benzylethers, as requiring the difficult, previous preparation of the potassium nitrophenoxide and its condensation in a closed tube with the chloromethylated derivative.

---

[1] M. Iovu, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 1223 (1971).

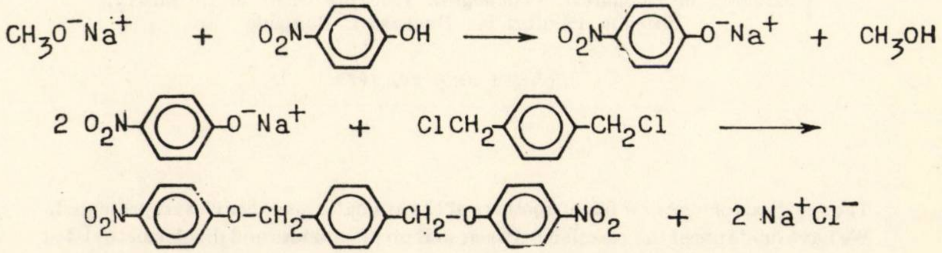
[2] L. Spiegel and S. Sabbath, *Chem. Ber.*, **34**, 1935 (1901).

[3] R. S. Ward, R. Cooks and D. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 2727 (1969).

The method applied by us tends to obtain sodium methanol oxide from methanol and sodium in a methanolic solution, the subsequent reaction of sodium with nitrophenol in the same methanolic solution and the reaction of the resulting sodium nitrophenoxide with the dichlormethylated derivative.

For instance, following reactions take place :

$$2\ CH_3OH + 2\ Na \longrightarrow 2\ CH_3O^-Na^+ + H_2$$



Sodium chloride and the nitrophenol excess are removed by washing with water. The bis-nitroethers can be purified by repeated recrystallization from dioxane.

By using absolute methanol and working at the boiling temperature of methanol, one obtains good yields around 80%.

Sodium *o*- *m*- and *p*-nitrophenoxide with *p*-xylylene dichloride, 1,4-dichlormethyl-2,5-dimethylbenzene and 1,3-dichlormethyl-4,6-dimethylbenzene were condensed separately.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In table 1 we find the melting temperatures, the rough formula and the percentage content in carbon, hydrogen and nitrogen both computed and found experimentally as well as the yields for the nine synthetized bis-nitroethers, in the following order : first the bis-nitroethers obtained starting from *o*-nitrophenol, then from *m*-nitrophenol and from *p*-nitrophenol with the three dichlormethylated derivatives.

The data in table 1 show that all synthetized bis-ethers are solid. The bis-nitroethers for which the group $-NO_2$ is in *para* position, have higher melting temperatures than the bis-ethers obtained from the same dihalogenated derivative having the group NO_2 in *ortho* or *meta* position.

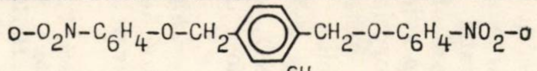
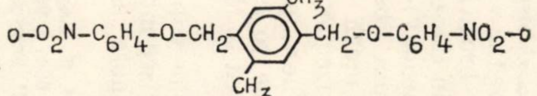
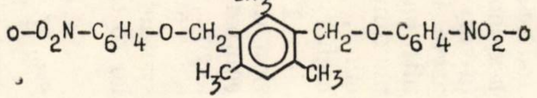
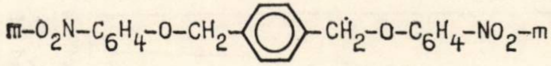
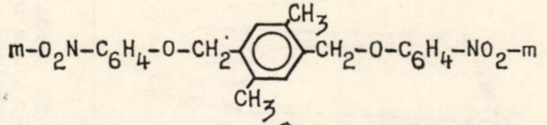
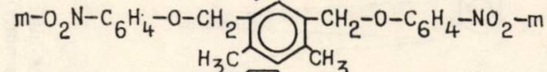
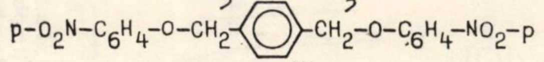
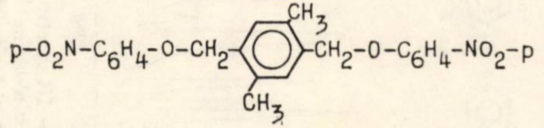
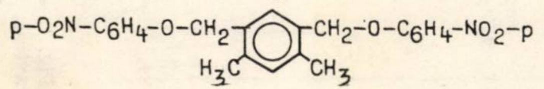
The bis-ethers obtained from 1,4-dichlormethylbenzene have higher melting temperatures than those obtained from 1,3-dichlormethyl-4,6-dimethylbenzene, for the same position of the nitro group.

The synthetized bis-nitroethers are light yellow, less intense than the corresponding nitrophenols.

The analysis of bis-ethers synthetized, by IR spectroscopy emphasizes the presence of the nitro and ether functions.

Table 1

New bis-ether

Ether	Formula	C % calculated / found	H % calculated / found	N % calculated / found	Melting point °C	Yield %
	$C_{20}H_{16}O_6N_2$	63.15 63.19	4.24 4.28	7.36 7.46	187–188	79.62
	$C_{22}H_{20}O_6N_2$	64.69 64.46	4.93 5.92	6.86 6.52	234.5–236	78.35
	$C_{22}H_{20}O_6N_2$	64.69 64.25	4.93 5.27	6.86 6.82	212–213	75.57
	$C_{20}H_{16}O_6N_2$	63.15 63.68	4.24 4.32	7.36 7.70	197–198	80.68
	$C_{22}H_{20}O_6N_2$	64.69 65.04	4.93 5.20	6.86 6.26	196–197	68.50
	$C_{22}H_{20}O_6N_2$	64.69 65.14	4.93 5.22	6.86 7.18	148.5–150	79.52
	$C_{20}H_{16}O_6N_2$	63.15 63.09	4.24 4.36	7.36 7.76	231–232	83.42
	$C_{22}H_{20}O_6N_2$	64.69 64.92	4.93 5.23	6.86 6.37	246.5–248.5	81.21
	$C_{22}H_{20}O_6N_2$	64.69 64.80	4.93 5.26	6.86 6.78	210–214	78.14

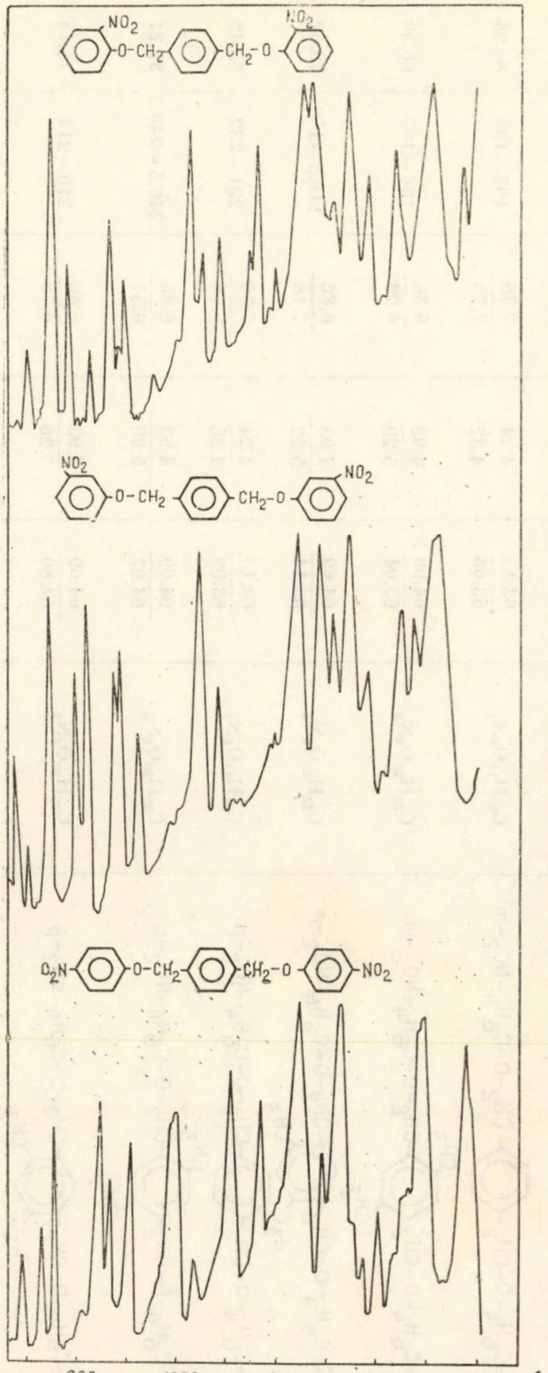


Fig. 1. — IR spectra of α,α′-bis(*o*-nitrophenoxy)-*p*-xylene, α,α′-bis(*m*-nitrophenoxy)-*p*-xylene and of α,α′-bis(*p*-nitrophenoxy)-*p*-xylene.

Like the nitrophenols and nitroanisol, [4,5] bis-nitroethers absorb in the regions characteristic of stretching vibrations of $\nu\ NO_2$, symmetrical 1300—1350 cm^{-1} and asymmetrical 1490—1530 cm^{-1}.

Figure 1 gives the IR spectra of three bis-nitroethers obtained starting from *p*-xylylene dichloride and *o*-, *m*- and *p*-nitrophenol respectively. One notices in every case a strong absorption due to the symmetrical vibrations but the absorption maximum is displaced in accordance with the position of the nitrogroup against the etheric function. Thus for α,α′-bis(*o*-nitrophenoxy)-*p*-xylene $\nu\ NO_2$ sym it has the value 1349 cm^{-1} at α,α′-bis (*m*-nitrophenoxy)-*p*-xylene, νNO_2 sym it has the value 1345 cm^{-1}, while the maximum absorption for α,α′-bis(*p*-nitro-phenoxy)-*p*-xylene is shifted towards higher frequencies, having the value of 1330 cm^{-1}.

In the same way $\nu\ NO_2$ asym has for α,α′-bis(*o*-nitro-phenoxy)-*p*-xylene the value of 1515 cm^{-1} and for α,α′-bis(*m*-nitrophenoxy)-*p*-xylene the value of 1535 cm^{-1} (a very broad band) while $\nu\ NO_2$ asym. in the case of α,α′-bis(*p*-nitrophenoxy)-*p*-xylene has a maximum absorption at 1490 cm^{-1}, much shifted towards higher frequencies.

The values of the transmission due to $\nu\ NO_2$ sym can be compared to those due ν to NO_2 asym.

The values for the other synthetized nitroethers are similar to those shown above.

---

[4] J. F. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6341 (1955).

[5] B. Franck, H. Hörmann and S. Scheibe, *Chem. Ber.*, **90**, 330 (1957).

The presence of the function ether is characterized by the appearance of a very intensive band between 1240—1255 cm^{-1}, thus for α,α'-bis (*o*-nitrophenoxy)-*p*-xylene one notices an absorption maximum at 1555 cm^{-1}, for α, α'-bis(*m*-nitrophenoxy)-*p*-xylene at 1240 cm^{-1} and for α,α'-bis (*p*-nitrophenoxy)-*p*-xylene also at 1240 cm^{-1}. A second band is due to the symmetric vibration of the C—O—C band, which is generally less intensive and is to be found for α,α'-bis-(*o*-nitrophenoxy)-*p*-xylene at 1125 cm^{-1} for α,α'-bis(*m*-nitrophenoxy)-*p*-xylene at 1048 cm^{-1} and for α,α'-bis-(*p*-nitrophenoxy)-*p*-xylene at 955 cm^{-1} largely shifted towards higher frequencies.

The synthetized products are stable when heated up to 250—260°, when, as shown , using the thermogravimetrical analysis, they undergo the Claisen transposition.

EXPERIMENTAL

The chlormethylated derivatives were synthetized as shown in a previous paper. The nitrophenols were commercial products "E. Merck". The methanol, a "Reactivul" product, has been dried by distillation on calcium carbide. The IR spectra were obtained in potassium bromide tablet, 1 mg/100 mg, using a "Karl Zeiss UR-20" apparatus. We give a single synthesis, the other syntheses being carried out in the same conditions.

Synthesis of α, α'-*bis* (*o*-nitrophenoxy)-*p*-xylene

In a double-necked, 50 ml flask, ground joint, equipped with an ascending refrigerent (to which a tube with calcium chloride is connected) and a thermometer, one has inserted 16 g (1/2 mol) methanol dried through distillation on calcium carbide. 0.575 g Na (1/40 atomgram) plus an excess of 0.006 g Na (1/4000 atomgram) were gradually inserted through the upper part of the refrigerent, by disconnecting the calcium chloride tube. 3.478 g (1/40 mol), plus an excess of 0.035g (1/4000 mol) of nitrophenol were added to the resulting sodium alkoxide and the whole was heated up to boiling point. Sodium *o*-nitrophenoxide formed. Over the sodium *o*-phenoxide in methanol were added 2.18 g (1/80 mol) of α, α'-dichlorxylene and heating was continued up to boiling point. As the α, α' -dichlorxylene is dissolved, it reacts with the sodium nitrophenoxide producing sodium chloride and α, α'-bis(*o*-nitrophenoxy)-*p*-xylene, which is slightly soluble in methanol by boiling. Heating is continued for 6 hours after which the product is left cooling. After filtering, the precipitate is washed with a great amount of water on the filter in order to remove the sodium chloride and the nitrophenol excess. We obtained 3.785g after drying in a drying chamber at 105°; yield : 79.06%. After recrystallization from dioxane the α, α' bis (*o*-nitrophenoxy)-*p*-xylene had m.p. 187—188°.

CONCLUSIONS

The present paper shows that the reaction between sodium nitropphenoxides and dichlormethylated derivatives can take place in good conditions, in a methanolic solution at the boiling temperature of methanol.

Sodium nitrophenoxides are obtained through the reaction of nitrophenols with sodium methanol oxide, which in turn is obtained from methanol and sodium in the same ethanolic solution.

By means of this method nine bis-nitroethers, of a new class, with the following general formula were synthetized.

$$O_2N-Ar-O-CH_2-Ar-CH_2-O-Ar-NO_2$$

The new products were characterized by spectral IR analysis.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1925–1928 (1971)

RECHERCHES SUR L'HYDROLYSE ALCALINE DES AMIDES

L'HYDROLYSE ALCALINE DE QUELQUES AMIDES *ALPHA*, *BÊTA* NON SATURÉS DÉRIVÉS DU PHÉNYLACÉTAMIDE

DINU ZĂVOIANU et EUGÉNIE CAVADIA

Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Chimie, Université de Bucarest

Reçu le 5 mai 1971

Pour une meilleure étude du mécanisme de l'hydrolyse alcaline des amides on suit le comportement au cours de la réaction d'hydrolyse alcaline de quelques amides *alpha, bêta* non saturés dérivés du phénylacétamide. On constate que la réaction est influencée par divers substituants greffés sur la molécule des amides. A l'aide des constantes de vitesse on calcule les paramètres d'activation pour chaque terme de la série.

Dans une série de notes [1–3] on a étudié le comportement dans la réaction d'hydrolyse alcaline de quelques nitriles aromatiques et des amides correspondants, afin d'établir les influences qui se manifestent dans les valeurs des constantes de vitesse et des paramètres d'activation.

Ainsi, on a constaté que dans le cas des amides les constantes de vitesse et les paramètres d'activation sont influencés par la structure moléculaire d'une manière tout à fait différente que dans le cas des nitriles, et celà s'explique probablement par le rapprochement du point de vue énergétique entre l'état initial et l'état de transition de la réaction d'hydrolyse alcaline, rapprochement qui est favorisé par l'agglomération des groupements atomiques autour du centre de réaction amidique. Dans le cas de l'hydrolyse alcaline des nitriles aromatiques et des amides correspondants, les constantes de vitesse et les paramètres d'activation sont influencés par l'effet de volume et l'effet d'inhibition stérique de la solvatation du centre de réaction. Ces deux effets sont déterminés par la configuration des radicaux substituants.

En continuant les recherches sur l'hydrolyse alcaline des amides, on présente les résultats obtenus au cours de l'hydrolyse alcaline des

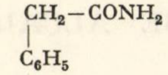
---

[1] E. Angelescu, G. Vasiliu, D. Zavoianu et F. Nan, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **3**, 459 (1961).

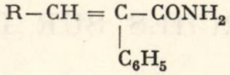
[2] E. Angelescu, G. Vasiliu et D. Zavoianu, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **2**, 655 (1962).

[3] D. Zavoianu, *Analele Univ. București, Ser. Şti. Naturii*, **1** , 41 (1968).

amides *alpha, bêta* non saturés dérivés du phénylacétamide, ayant les formules générales :

I 

$CH_2{-}CONH_2$ (C_6H_5)

II 

$R{-}CH{=}C{-}CONH_2$ (C_6H_5)

Ainsi, en condensant en milieu basique le phénylacétamide avec des aldéhydes benzoïques substitués, on a préparé les amides suivants déjà connus dans la littérature et on les a soumis à la réaction d'hydrolyse alcaline :

I	phénylacétamide
II a	benzylidènephénylacétamide
II b	*o*-nitrobenzylidènephénylacétamide
II c	*m*- nitrobenzylidènephénylacétamide
II d	*p*-nitrobenzylidènephénylacétamide
II e	*p*-diméthylaminobenzylidènephénylacétamide
II f	3,4-dioxyméthylènebenzylidènephénylacétamide

L'hydrolyse alcaline a été effectuée dans de l'alcool isoamylique à l'aide de KOH, suivant une technique expérimentale[4] volumétrique. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1

Les constantes de vitesse et les paramètres d'activation

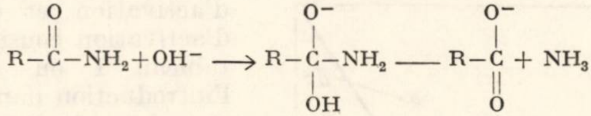
Amide	$k_{99,8\,^\circ C}$ 1/mole.h	$k_{117\,^\circ C}$ 1/mole.h	$E_{k\mathrm{cal/mole}}$	$\Delta H^{\neq}_{k\mathrm{cal/mole}}$	$\Delta S^{\neq}_{\mathrm{u.e}}$
I	0,447	0,759	8,9	8,1	−54
II a	0,098	0,165	9,0	8,2	−56
II b	0,047	0,077	8,3	7,5	−60
II c	0,032	0,094	18,2	17,4	−32
II d	0,016	0,025	7,5	6,7	−64
II e	0,865	2,249	16,2	15,4	−33
II f	0,131	0,245	10,6	9,8	−52

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Des données du tableau 1, on constate que la réaction d'hydrolyse alcaline des amides étudiés a lieu suivant le mécanisme des réactions bimo-

[4] D. Zavoianu, *Analele Univ. București, Ser. Şti. Naturii*, 2, 21 (1967).

léculaires aux masses non équivalentes, ce qui prouve que l'étape intermédiaire est justement l'attaque nucléophyle de l'ion OH^- sur l'atome de carbone du groupement fonctionnel amide :



$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2+OH^- \longrightarrow R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{C}}-NH_2 \text{ —— } R-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{C}} + NH_3$$

Afin d'examiner de plus près le comportement au cours de la réaction d'hydrolyse alcaline des amides *alpha*, *bêta* non saturés dérivés du phénylacétamide, on a consigné dans le tableau 1 aussi les valeurs des énergies d'activation, des enthalpies d'activation et des entropies d'activation.

En suivant la variation des constantes de vitesse des amides *alpha*, *bêta* non saturés par rapport au phénylacétamide, on constate une diminution nette des constantes de vitesse pour les deux températures 99,8° et 117°, à une seule exception dans le cas du *p*-diméthylbenzylidènephénylacétamide qui présente des constantes de vitesse plus grandes que celles du phénylacétamide. En général, l'abaissement des constantes de vitesse est déterminé par la présence des électrons π qui produisent une polarisation inverse du groupement fonctionnel amide, faisant ainsi l'hydrolyse alcaline plus difficile. En ce qui concerne les valeurs des énergies d'activation, on observe que, excepté le *m*-nitrobenzylidènephénylacétamide et le *p*-diméthylaminobenzylidènephénylacétamide, elles sont du même ordre de grandeur.

De l'examen des valeurs des enthalpies d'activation et des entropies d'activation on constate que les valeurs grandes de l'enthalpie d'activation sont accompagnées par des valeurs grandes de l'entropie d'activation et, inversement, comme résultat d'un effet de compensation signalé depuis longtemps dans la littérature. [5]

Si on représente graphiquement la variation de l'enthalpie d'activation $H^{\neq}$ en fonction de l'entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$ (fig. 1) on obtient une ligne droite caractéristique correspondant à la relation linéaire enthalpie — entropie, ou à la relation isocinétique conformément à l'équation :

$$\Delta H^{\neq} = \Delta H^{\neq}_0 + \beta \Delta S^{\neq}$$

où $\Delta H^{\neq}_0$ est l'ordonnée à l'origine de la valeur $\Delta H^{\neq}$ pour $\Delta S^{\neq}=0$, et β est la pente de la droite, ayant les dimensions de la température absolue appelée « température isocinétique ».

Par la méthode des moindres carrés on a calculé pour la série étudiée des amides *alpha*, *bêta* non saturés $\Delta H^{\neq}_0 = 26{,}8$ *k*cal/mole et $\beta = 328{,}7$°K.

---

[5] J. E. Leffler, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).

La valeur de la température absolue est différente par rapport aux températures expérimentales, ce qui prouve la précision des résultats obtenus au cours de la réaction d'hydrolyse alcaline.

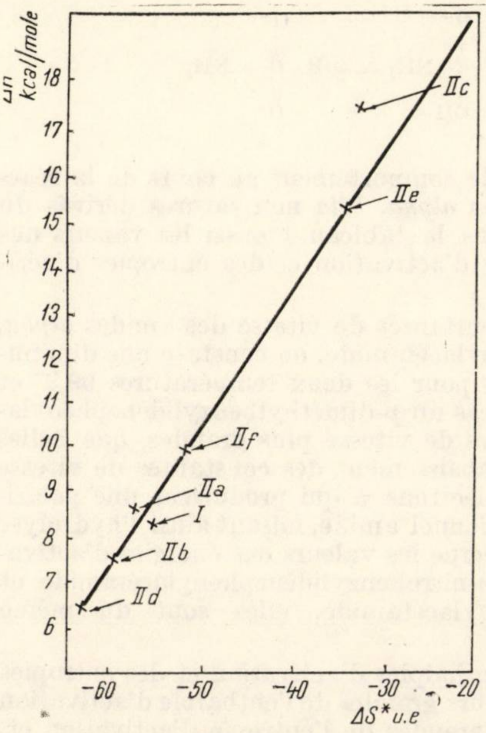


Fig. 1

Des valeurs des enthalpies d'activation et des entropies d'activation consignées dans le tableau 1 on observe que l'introduction dans la molécule organique du groupement nitro conduit à une diminution de l'inhibition polaire de la solvatation du centre de réaction. Ce fait est prouvé par l'abaissement des valeurs des enthalpies d'activation et des entropies d'activation pour les *o*- et *p*-nitro- benzylidènephénylacétamides par rapport au benzylidènephénylacétamide.

En ce qui concerne la présence du groupement nitro dans la position *méta*, l'absence de l'effet électromère favorise l'inhibition polaire de la solvatation du centre de réaction et on obtient des valeurs plus grandes pour l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation.

Dans le cas du *p*-diméthylaminobenzylidènephénylacétamide, la nature du substituant qui repousse les électrons détermine de même une inhibition polaire de la solvatation du centre de réaction, les paramètres d'activation ayant des valeurs très proches de celles constatées dans le cas du *m*-nitrobenzylidènephénylacétamide.

Pour le dernier terme étudié, le 3,4-dioxyméthylènebenzylidène phénylacétamide, on constate de nouveau un abaissement des valeurs des paramètres d'activation à cause de la diminution de l'inhibition polaire de la solvatation du centre de réaction.

En conclusion, dans ce mémoire, on a cherché à mettre en évidence l'influence de divers substituants greffés sur le noyau aromatique, par l'intermédiaire des électrons π (effet de vinylogie).

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1929–1933 (1971)

DÉTERMINATION DE LA STABILITÉ DES HUILES ADDITIONNÉES DE BISULFURE DE MOLYBDÈNE

B. POPA, VIRGINIA ISCRULESCU et ST. KOVACS
Chaire de Thermotechnique, Institut Polytechnique de Cluj, 25, str. Barițiu
H. ANASTASE, P. ILIE et A. ROTARU
Entreprise des Mines de Bihor, Dr P. Groza, 9, str. Codrului

Reçu le 23 décembre 1970

Après un bref exposé des principales méthodes pour la détermination de la stabilité des suspensions, on présente les bases théoriques et les données expérimentales obtenues par les auteurs au cours de l'expérimentation d'une nouvelle installation.

La détermination de la stabilité des suspensions a été pendant les dernières dizaines d'années une des préoccupations de nombreux chercheurs, le nombre des procédés et des installations employées augmentant continuellement. Ainsi, à côté de la sédimentométrie gravitationnelle, à enregistrement manuel ou automatique, du sédiment réalisé pendant une période de temps déterminée, la sédimentométrie centrifuge ou ultracentrifuge, l'ultrafiltrage, etc.,[1–4] de nouvelles méthodes de travail apparaissent, basées particulièrement sur les phénomènes électriques caractéristiques aux suspensions. (Ainsi que l'on sait, la surface de séparation de la particule solide du milieu de dispersion liquide se charge spontanément d'électricité, la stabilité des suspensions étant influencée par le potentiel électrique ainsi apparu.) Gerdes [5] a réussi ainsi, dans une nouvelle variante, à déterminer la valeur du courant d'écoulement apparu comme suite du déplacement d'une suspension quelconque à travers un capillaire de dimension donnée et la corrélation de la valeur ainsi obtenue avec la stabilité de la suspension étudiée. L'installation proprement dite (fig. 1) est composée principalement d'un piston en matière plastique (2) qui exécute un trajet de va et vient à l'intérieur d'une cavité pratiquée dans une boîte du même matériau (3) et un système électrique permettant la mesure du courant apparu comme suite du passage de la suspension

---

[1] S. Tilenschi, «Chimie coloidală», Ed. tehnică, Bucarest, 1964, p. 25–65.

[2] Mc. Bain et W. James « Colloid Science », D. C. Heat and Company, Boston — New York — Chicago — Londres, 1950, p. 174–199.

[3] H. R. Kruyt, « Colloid Science », Ier vol., Elsevier Publishing Company, Amsterdam — Houston — New York — Londres, 1952, p. 54–57 ; 79–90 ; 115–243 ; 302–340.

[4] B. Jirgenson, « A Short Textbook of Colloid Chemistry », Pergamon Press, Londres, 1954, p. 118–140 ; 167——267 ; 297–344.

[5] W. F. Gerdes, *I. S, Journal*, **1966**, 38.

par l'espace annulaire (4). Le système électrique comporte deux électrodes métalliques placées dans la cavité, respectivement du côté opposé au piston, l'étage d'amplification et le microampèremètre (8) calibré en unités relatives de stabilité. L'auteur [5] mentionne que, jusqu'au point où apparaît la cavité, les lectures ne dépendent pas de la viscosité. La valeur du courant ainsi obtenu dépend de la fréquence de fonctionnement et des dimensions géométriques de l'ensemble piston-cylindre du piston. L'installation peut être utilisée avec succès pour la détermination de la stabilité des suspensions tant dans des milieux polaires que dans des milieux non polaires, si ceux-ci n'attaquent pas le matériau dont le piston et son cylindre sont confectionnés.

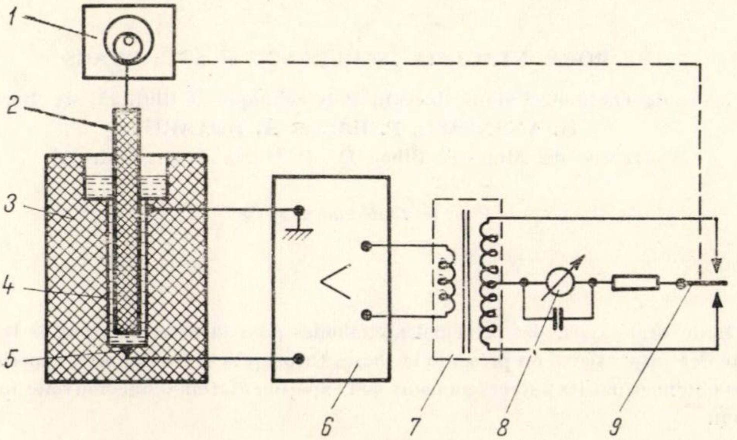


Fig. 1. — Installation pour la détermination de la stabilité des suspensions.
1, dispositif mécanique pour le déplacement du piston; 2, piston en matériau plastique; 3, boîte en matériau plastique; 4. espace annulaire; 5, électrode; 6, étage d'amplification; 7, transformateur de sortie; 8, milliampèremètre; 9 — redresseur synchrone.

L'addition d'acides détermine, en général, le déplacement des lectures du côté positif du microampèremètre, tandis que l'addition de sels détermine le déplacement du côté négatif de celui-ci. En général, jusqu'à une concentration de 10 % de sels, une correction pour modifier la conductibilité du liquide d'essai n'est pas nécessaire. Les changements de température engendrent un déplacement des lectures d'une importance mineure.

Les matériaux fibreux ou abrasifs n'influencent pas la lecture mais détruisent la géométrie de l'espace annulaire. En ce qui concerne le degré de pureté des surfaces du piston et du cylindre, il est recommandé avant la détermination proprement dite, d'effectuer, au lieu d'un lavage, une détermination préliminaire.

Il résulte des données de la littérature de spécialité[6–8] que le bisulfure de molybdène, présent dans les lubrifiants, prend une charge électrique

---

[6] A. Humann, *Schmiertechnik*, **13**, 350 (1966); *Chem. Abstr.*, **69**, 30477c (1968).

[7] Frederick Fahnoe et James J. Shyne, *Brevet américain*, 2861935 (1958); *Chem. Abstr.*, **53**, 60391 (1959).

[8] James J. Shyne et Haward G. Scheible, *Brevet américain*, 2826542, 1958; *Chem. Abstr.*, **52**, 79131 (1958).

capable d'influencer la stabilité de la suspension, mais les données relatives à l'utilisation de l'installation pour déterminer la stabilité de cette suspension que l'on vient de décrire n'ont pas encore été communiquées. Comme l'installation présente un intérêt exceptionnel par ses possibilités de réduire la durée nécessaire à la détermination de la stabilité de la suspension à l'aide d'un flux continu, comme élément d'une installation automatique de contrôle et caractérisation de la suspension obtenue en flux technologique, on a décidé la mise en fonction expérimentale de celle-ci.

Les déterminations effectuées ont eu pour but d'établir certaines corrélations entre les valeurs électriques et la stabilité de la suspension déterminée par des procédés classiques, ainsi que de mettre en évidence certains facteurs telles que la dimension de l'espace annulaire, la fréquence de déplacement du piston, etc. facteurs insuffisamment précisés dans l'ouvrage cité.

DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES

Les mesures ont été effectuées sur une installation (fig. 2) dont les composants sont, en principe, identiques à ceux représentés dans la figure 1.

Le cylindre du piston et le piston même sont confectionnés en stiplex, le changement de la géométrie de l'anneau (4) étant réalisé à l'aide d'une trousse appropriée du piston. La fréquence de déplacement du piston a été modifiée en même temps que le nombre de tours du moteur, rigoureusement déterminé à l'aide d'un compteur mécanique (6). La variation de la température pendant le fonctionnement de l'installation a été suivie à l'aide d'un thermistor relié au microampèremètre (5), par l'intermédiaire d'un pont.

Le courant électrique collecté par les électrodes 7 et 10 a été mesuré avec un voltmètre électronique produit par la maison Bruel-Kjaer. La constance par rapport au temps du courant maximal ainsi obtenu a été vérifiée en enregistrant le signal obtenu à la sortie correspondante du voltmètre électronique à l'aide de l'enregistreur de niveau produit par la même maison. L'étude de l'influence des différents paramètres sur l'ampleur du courant d'écoulement déterminé a été effectuée à l'aide des suspensions suivantes :

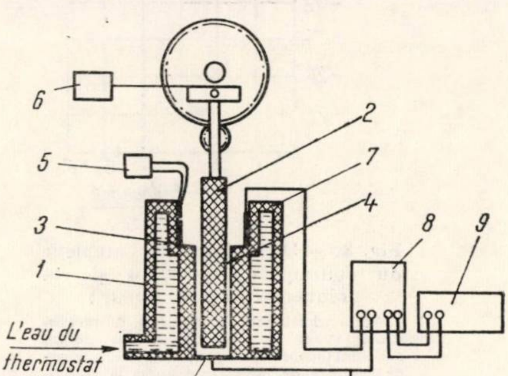


Fig. 2. — Installation pour la détermination de la stabilité des huiles additionnées de bisulfure de molybdène.

1, boite stiplex à double parois pour la thermostation ; *2*, piston ; *3*, cylindre du piston ; *4*, espace annulaire ; *5*, système à transistors pour la mesure de la température de suspension ; *6*, compteur mécanique ; *7*, *10*, électrodes ; *8*, voltmètre électronique ; *9*, enregistreur de niveau.

Suspension A : la poudre de MoS_2 dont la granulation est comprise entre 0—80 microns est imprégnée d'une solution aqueuse de tanin, séchée, mélangée avec de l'huile du groupe 413, pour former une pâte ayant une concentration en MoS_2 de 60%. La pâte est soumise pendant trois heures à un cylindrage après quoi, sous le rapport granulométrique, elle contiendra un minimum de 88% de MoS_2 avec une granulation comprise entre 0—5 microns, un maximum de 8% MoS_2 avec une granulation entre 5—10 microns, et un maximum de 4% aura une granulation au-dessus de 20 microns. Après cylindrage, la pâte est diluée avec de l'huile du groupe 413 pour former une suspension contenant 5% de MoS_2. La stabilité de cette suspension (exprimée en baisse procentuelle de la concentration de MoS_2 dans la couche supérieure — de 20 ml — de la suspension introduite dans un cylindre gradué de 100 ml, après 10 jours de sédimentation en champ gravitationnel est de 74%.

Suspension B : On passe une partie de la suspension A 8 fois par le moulin colloïdal. Le produit ainsi obtenu présente le spectre granulométrique suivant : un minimum de 90% de MoS_2 a une granulation comprise entre 0 et 2,5 microns, un maximum de 9% une granulation comprise entre 2,5 et 5 microns, un maximum de 0,5% une granulation comprise entre 5 et 10 microns. La stabilité de cette suspension (exprimée en baisse procentuelle de la concentration de MoS_2 dans la couche supérieure — de 20 ml — de la suspension introduite dans un cylindre gradué de 100 ml après 10 jours de sédimentation en champ gravitationnel) est de 20%.

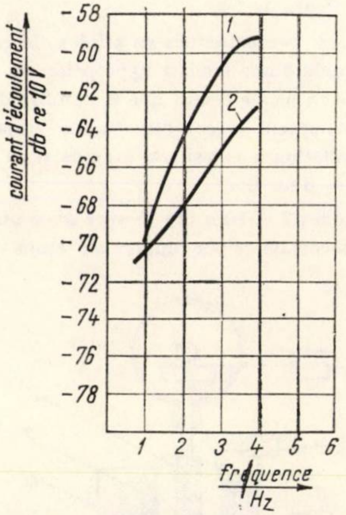


Fig. 3. — Dépendance de l'ampleur du courant d'écoulement de la fréquence du piston pour :

1, huile additionnée de bisulfure de molybdène, avant la stabilisation en moulin colloïdal (suspension A) ; *2*, huile additionnée de bisulfure de molybdène après la stabilisation en moulin colloïdal (suspension B).

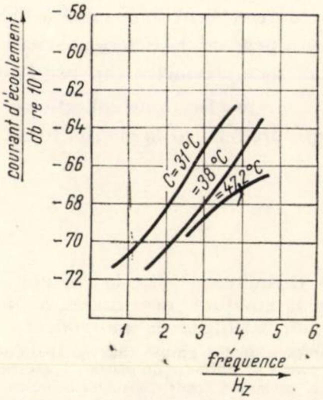


Fig. 4. — Influence de la température sur l'ampleur du courant d'écoulement.

Les données expérimentales ainsi obtenues sont synthétisées dans les figures 3—5. Ainsi, on observe dans la figure 3, que toutes les autres conditions étant égales, l'ampleur du courant est fonction du degré de stabilité de la suspension, la différence entre le courant obtenu des deux suspensions étant maximale pour une fréquence de déplacement du piston de 4 Hz. Contrairement à ce qui a été signalé par Gerdes, [5] les changements de température déterminent, du moins pour l'intervalle de 30° à 38°, une baisse accentuée du courant collecté par les deux électrodes pour la même valeur de température, le changement étant important pour des plus hautes valeurs de fréquence de déplacement du piston (fig. 4). Les paramètres géométriques, tels que : la dimension de l'espace annulaire, le diamètre du piston, la longueur du cylindre du piston influencent aussi l'ampleur du courant d'écoulement enregistré. Ainsi, par exemple, la figure 5 synthétise les données expérimentales obtenues pour l'étude de l'influence du diamètre du piston sur le courant d'écoulement obtenu. Comme on le voit, une augmentation du diamètre du piston (ce qui détermine une croissance de la pression d'écoulement de la suspension par l'espace annulaire) agit dans le sens de la croissance de la qualité du courant d'écoulement. L'augmentation de la longueur du cylindre du piston détermine, en revanche, une diminution de cette quantité.

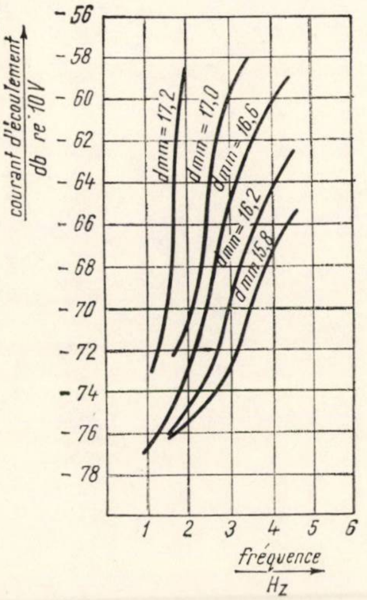


Fig. 5. — Dépendance de l'ampleur du courant d'écoulement de la fréquence de déplacement du piston et du diamètre du piston.

CONCLUSIONS

1. La suspension de bisulfure de molybdène présente un potentiel d'écoulement dont la valeur est déterminée par le degré de stabilité de la suspension, des paramètres de construction et de fonctionnement de l'appareil utilisé.

2. L'installation permet de déterminer rapidement, simplement et avec précision le degré de stabilité de la suspension, et peut être utilisée tant pour des déterminations en laboratoire, qu'en flux technologique.

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1929–1933 (1971)

Revue Roumaine de Chimie, **16**, *12*, 1935–1941 (1971)

ON THE ^{35}S LABELLING OF THE METHIONINE BY BIOSYNTHESIS

IOANA ZAMFIR and C. CHIOTAN

Institute of Atomic Physics, POB 35, Bucharest, Romania

Received June 24, 1971

The preparation of the ^{35}S methionine by biosynthesis, using cultures of *Escherichia Coli,* was studied. A mineral medium, containing $(NH_4)_2\,^{35}SO_4$ or $Na_2\,^{35}SO_4$ and *Escherichia Coli* bacteria, was allowed incubation for 18–20 hours at 37°, under oxygen bubbling. After incubation the product was centrifuged, the sediment washed with a buffer solution and finally it was hydrolysed with 6 N HCl by heating in a sealed tube at 110–118° for 18 hours. The incorporation yield was calculated from the solution activity and analysis results. The labelled compounds from the solution (L-^{35}S-cystine, L-^{35}S-methionine-sulphoxide and L-^{35}S-methionine) were separated by passing the solution on an ion exchange column (Dowex 50 W $4\times(H^+)$) and eluting successively with 1N; 1.1 N and 2.5 N HCl respectively. Each 5 ml of eluate was analysed by paper radiochromatography and a L-^{35}S-methionine solution of 72.6% purity was separated with an yield of 29%.

Introduction. The principle of the method consists in the fact that the methionine enters into the composition of the proteins of all living cells.

In a culture medium to which $(NH_4)_2\,^{35}SO_4$ (or $Na_2\,^{35}SO_4$) was added, some micro-organism may incorporate the radioactive sulphur, resulting some labelled compounds. These labelled compounds may be extracted by acid hydrolysis and separation on an ion exchange column.

The literature describes some preparation methods of the ^{35}S-L methionine by this way.[1–7] The methods differ from the point of view of the composition of the mineral culture media, the microorganisms used in biosynthesis, the hydrolysis procedure of the proteins, or the chemical form of ^{35}S introduced in the culture medium.

---

[1] J. L. Wood and J. D. Perkinson Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2444 (1952).

[2] J. L. Wood and G. C. Mills, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2445 (1952).

[3] A. Niklas and H. Seyler, *Z. Physiol. Chem.*, **301**, 194 (1955).

[4] Ayahik Takeshita, *Fukuoka Igaku Zasshi*, **48**, 114 (1957). Chem. Abstr., **52**, 2246a (1958).

[5] K. Miyaji and T. Kawaguchi, *Seikagaku*, **29**, 1 (1957); *Chem. Zentr.*, **129**, 763 (1958); Chem. Abstr. **54**, 3594g (1960).

[6] E. Schram, M. Cape Goldfinger and Th. Mayer, *EUR 1625 e*; N.S.A., **18**, 43584 (1964).

[7] J. A. Huovinen and B. E. Gustafsson, *Biochim. Biophys. Acta*, **136**, 441 (1967).

The purpose of this work is the establishing of the best conditions, for the obtaining of L— ^{35} S-methionine, with high yield and purity, necessary to the medical applications, by using the *Escherichia Coli* cultures.

EXPERIMENTAL

The mineral solution used for the ^{35}S incorporation, has the following composition :
0.1 g $MgCl_2$
6 g Na_2HPO_4
3 g KH_2PO_4
5 g NaCl
1 g NH_4Cl
$(NH_4)_2\,^{35}SO_4$ or $Na_2\,^{35}SO_4$ of suitable activity
20 ml glucose (20%)
980 ml of distilled water.

Germination and incubation

The *Escherichia Coli* cultures were prepared by starting from a trunk (*Escherichia Coli* O 128), obtained from the Serum and Vaccine Institute, Bucharest.

The germination of the trunk was performed on the surface of an inclined tube with gelose. The incubation was effected at 37°, for 24 hours. A small amount of germs was taken from this fresh culture and introduced into an incubation tube containing 10 ml of simple bouillon. The germ concentration of the last cultures was determined by comparison with standards used in the nephelometry of the vaccine standardization.

For the ^{35}S incorporation a known amount of the germs from the bouillon culture was Introduced into the sterile mineral culture, and allowed for 18—20 hrs. at 37° under oxygen bubbling.

The treatment of the end cultures. After incubation the mineral cultures were centrifuged. The separated sediment was washed with a buffer solution consisting of KH_2PO_4 and Na_2HPO_4 of pH = 7.00 and then hydrolysed with 6 N HCl, by refluxing [6] for 6 to 20 hours, or by heating in a sealed tube at 110°—118° for 18 hours. [8—10]

The amino acids from the composition of the proteins (polypeptides) were released by hydrolysis. The hydroliysed product was filtered. The solution was evaporated to dryness in a desiccator under vacuum on KOH (the operation was repeated several times to remove the hydrochloric acid) and then analysed by paper chromatography in order to determine the incorporation yield of the ^{35} S.

The final solution, pH = 3.4—4.00, was submitted to the separation of L- ^{35} S-methionine.

The separation of the L-^{35}S-methionine

The final solution contains the L- ^{35} S-methionine and important amounts of L-^{35} S-cystine and oxidized forms of the methionine (particularly methionine sulphoxide).

The relative quantities in percents, for a certain sample, calculated according to the paper radiochromatograms of the hydrolysis solution, are shown in figure 1.

---

[8] S. K. Shapiro, D. A. Yphantis and A. Almenas, *J. Biol. Chem.*, **239**, 1551 (1964).
[9] S. Moore, *J. Biol. Chem.*, **238**, 235 (1963).
[10] E. Lederer, "Chromatographie" vol. 2—3, Maçon, Paris, 1960 p. 299.

The R_f values of the compounds for the solvent used are taken from the literature.[11]

The separation of the L-^{35}S-methionine from the solution was performed by passing the solution on an ion exchange column of Dowex 50 W × 4 (H^+) and eluting with HCl of different concentrations. The best separation results were obtained by successive elution with 1 N HCl; 1.1 N HCl and 2.5 N HCl. The elution curves are given in figures 2 a, b, c which represent the activity of the 5-ml successive fractions, for a sample of 650 μCi.

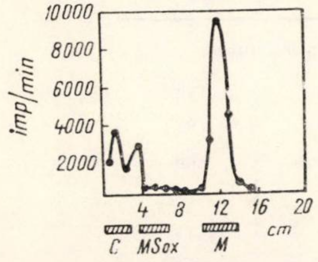


Fig. 1. – Paper radiochromatogram of the hydrolysis solution. (C= Cystine, MSox-Methionine sulphoxide, M = Methionine).

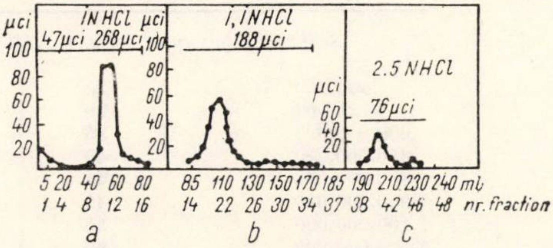


Fig. 2. – Elution curves with 1 N HCl; 1.1 NHCl; 2.5 NHCl.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The incorporation yields of the ^{35}S in the centrifugation sediment and the quantity of L-^{35} S-methionine are function of several factors.

A. The ^{35}S-methionine quantity depends on the micro-organism concentration in the culture media used for germination.

According to table 1 the greater is the number of micro-organism, the higher is the incorporation yield, (i.e. the ratio between the activity of the sediment and the activity of the $(NH_4)_2{}^{35}SO_4$ (or $Na_2{}^{35}SO_4$) added to the culture media). At the same time, the quantity of L-^{35}S-cystine decreases and that of L-^{35} S-methionine increases up to a certain limit concentration (corresponding to 650×10^6 microorganisms, taken for incubation) and further begins to decrease (the yields of the L-^{35} S-methionine and L-^{35} –S-cystine were calculated according to radiochromatograms).

Our results agree with those obtained by Schram et al[6] who performed the sediment hydrolysis with 6 N HCl under reflux for 24 hours.

B. The incorporation yield also depends on the oxygen presence in the mineral medium during incubation. By preliminary experiments, we determined the incorporation yields at incubations performed in anaerobic conditions, using two different media.

The results listed in table 2 show very low values for ^{35}S incorporation yields. Therefore all other experiments were performed by oxygen bubbling during the incubation.

---

[11] J. M. Hais and K. Macek, "Cromatografia pe hîrtie", Ed. tehnică, Bucharest, 1960, p. 426.

Table 1

Yields of ^{35}S incorporation for L-^{35}S methionine and L-^{35}S cystine as a function of the micro-organism number introduced on incubation.

Number of micro-organism	Incorporation Yields %	L- ^{35}S cystine %	L- ^{35}S methionine %
Sediment hydrolysed with 6 NHCl in sealed tubes			
600,000	20	70	15
720,000	20	30	30
600,000,000	35	—	—
650,000,000	40	25	60
850,000,000	44	—	—
900,000,000	45	—	—
1,100,000,000	55	—	45
1,500,000,000	60	—	—
1,800,000,000	60	—	20
Sediment hydrolysed with 6 N HCl under reflux			
800,000	2	30	10
13,000,000	20	—	—
1,050,000,000	55	—	22
2,700,000,000	35	—	—

Table 2

Yields of ^{35}S incorporation for L- ^{35}S methionine and L- ^{35}S cystine, in anaerobic conditions

Culture medium	Incorporation yields of ^{35}S — %
Gelatin	6
Gelatin	7
Simple bouillon	15
Simple bouillon	17

C. The technique used for the hydrolysis of the sediment also influences the incorporation yields. The results from table 1, show that the yields are higher in the hydrolysis at 118° in sealed tubes than by keeping under reflux. In the first case the highest yield was of 60% while in the second one, only of 22%.

The composition of the hydrolysis solution

Portions of 5 ml eluted successively with 1 N HCl; 1.1 N HCl; and 2.5 N HCl on a Dowex 50 W$\times$4 (H^{+}) column, were analysed by paper radiochromtography. The first 8 portions, of the elution curve shown in figure 2 a, indicated the presence of the L- ^{35}S-cystine, while in the following six ones the L- ^{35} S-methionine sulphoxide is appearing, its maximum activity being in the fractions 9—13 (see fig. 3).

The fractions 17—27, contain a mixture of L- ^{35}S-methionine and L- ^{35} S-methionine sulphoxide (fig. 4).

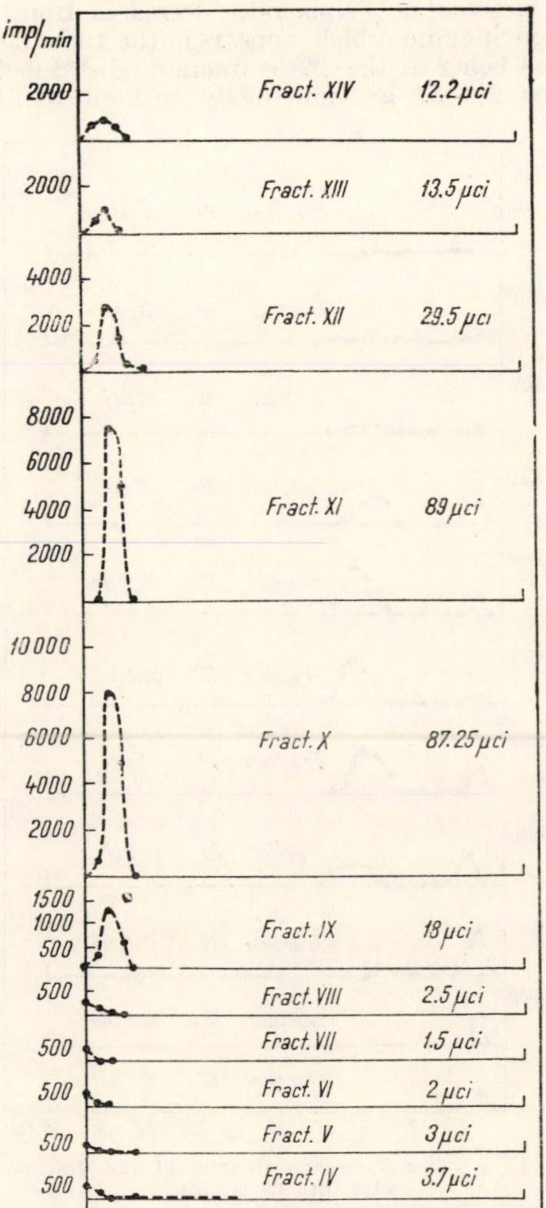


Fig. 3. — Paper radiochromatogram of the fractions eluted with 1 N HCl.

The L-^{35}S-methionine sulphoxide decreases from fraction 17 to 27, while L-^{35}S-methionine which appears in the 19th fraction increases, the greatest value being in the 22th fraction (L-^{35}S-methionine 87%). The last fractions 28—37 are practically without activity.

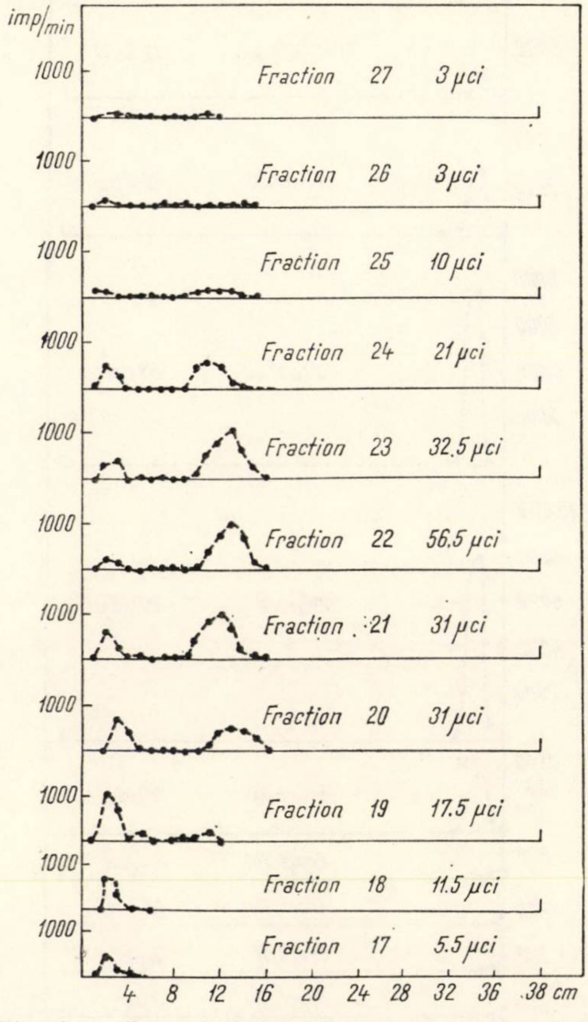


Fig. 4. — Paper radiochromatogram of the fractions eluted with 1.1 N HCl.

In the fractions 38—48, the analysis showed only the presence of L-^{35}S-cystine (fig. 5).

The results concerning the activities and yields of the labelled products, that have been obtained, are given in table 3.

The yields were calculated taking into account the 650 μCi activity of the initial hydrolysed solution, loaded on the ion exchange column.

The separated L-^{35}S-methionine, as seen in table 3, is in a proportion of 29%. It is not very pure, since it contains also 27.4% L-^{35}S-methionine-sulphoxide.

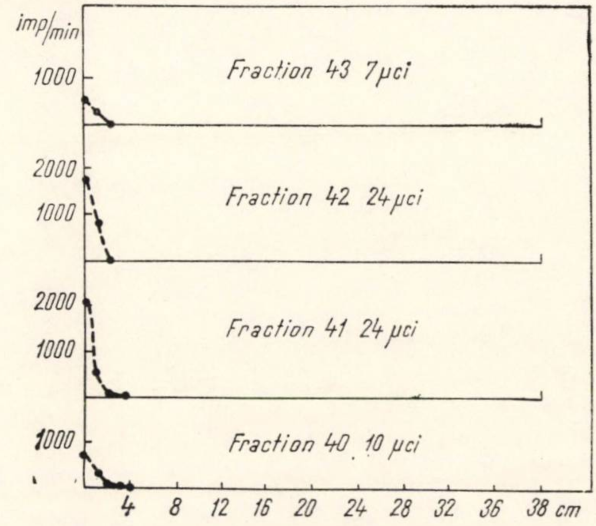


Fig. 5. — Paper radiochromatogram of the fractions eluted with 2.5 N HCl.

Table 3

Activity (in μCi) of the fractions separated on a Dowex 50 W × 4 (H+) column and the yields of the labelled compounds

Eluant	Fractions	L-^{35} S-cystine μCi	L-^{35}S-methionine sulphoxide μCi	L-^{35} S-methionine μCi
1 N HCl	1–8	47	—	—
	9–16	—	268	—
1.1. N HCl	17–19	—	35	—
	20–27	—	—	188
2.5 N HCl	38–48	76	—	—
Total	μCi	123	303	188
Yield	%	19	47	29

The results obtained with this product, in the experiments on animals, were satisfactory.

Of course, the purity may be increased, by a new passing on an ion exchanger column, but in such a case the yield will decrease.

Acknowledgement. We thank Mrs. Magda Marinescu for the preparation of the *Escherichia Coli* culture media and Mrs. Elena Gîrlea and Sofia Popescu for performing the measurements.

I. I. AGÂRBICEANU et I. M. POPESCU, *Méthodes optiques de la spectroscopie hertzienne*, Ed. Academiei, Bucarest, 1970, 358 p.

La spectroscopie hertzienne compte aujourd'hui parmi les méthodes d'étude les plus utilisées dans la physique moderne. Cette méthode tire son origine des travaux de Rabi et de ses collaborateurs de l'Université de Colombie (U.S.A.), en 1938.

Le progrès technique enregistré depuis 1945—1946, en corrélation avec les recherches de Zavoiski, Purcell, Bloch et Griffith, a facilité le rapide développement des méthodes spectroscopiques hertziennes. Les années 1949—1950 marquent un moment important pour l'évolution de ce domaine, par la formulation des principes des méthodes optiques de la spectroscopie hertzienne par Kastler et Brossel, principes expérimentés en 1952. Dès lors, beaucoup de données concernant les niveaux atomiques et nucléaires ont été obtenues.

L'extrême sensibilité de ces méthodes (qui mettent en évidence des énergies de 10^{-14} — 10^{-15} eV) a permis l'étude de l'interaction du champ de radiation et des systèmes atomiques.

Les problèmes qui peuvent être étudiés par ces méthodes sont très nombreux et variés, tels l'effet Zeeman, l'effet Stark, la structure hyperfine des états atomiques excités, la détermination des sections efficaces de choc, la multiple diffusion cohérente, l'étude des processus de relaxation paramagnétique et nucléaire, la réalisation d'une polarisation nucléaire de 40% du He^3 et beaucoup d'autres encore.

L'ouvrage du regretté professeur I. I. Agârbiceanu et de I. M. Popescu, « Méthodes optiques de la spectroscopie Hertzienne » traite en détail de ce domaine mettant un accent tout spécial sur les résultats obtenus dans l'étude des molécules, des atomes, des nucléons. En même temps, l'ouvrage envisage des données concernant les interactions des systèmes atomiques et du champ de radiation.

Les auteurs présentent aussi quelques-unes des données obtenues à l'Institut de Physique Atomique.

Le premier chapitre est, en fait, une breve introduction qui établit la place occupée par les méthodes optiques de la spectroscopie hertzienne par rapport aux autres méthodes de la spectroscopie hertzienne.

Les principes de cette méthode sont présentés dans le deuxième chapitre axé sur le mode d'orientation et l'alignement des atomes et des molécules. Toujours dans le même chapitre on insiste sur les méthodes de détection par voie optique des résonances magnétiques. Le chapitre finit par la description des méthodes de l'intersection et de l'antiintersection des niveaux atomiques.

La compréhension du mode par lequel on peut déterminer à l'aide de ces méthodes quelques-unes des propriétés des niveaux énergétiques atomiques et moléculaires a nécessité l'insertion d'un chapitre traitant des phénomènes électriques et magnétiques qui caractérisent l'interaction des atomes et du champ de radiation.

Le quatrième chapitre est dédié à l'exposition de la théorie des méthodes optiques de la spectroscopie hertzienne et le chapitre suivant présente l'appareillage et les techniques expérimentales spécifiques du domaine.

Le sixième chapitre décrit les applications des méthodes optiques de la spectroscopie hertzienne à la physique, la chimie et la technique. A ce propos, on expose les données obtenues pour les déterminations des constantes physiques des atomes, nucléons et molécules, et aussi quelques-uns des nouveaux phénomènes mis en évidence.

L'ouvrage contient aussi quatre annexes traitant des problèmes liés au sujet de l'exposé. Enfin, il y a un double index alphabétique — des auteurs et des matières.

Une lecture attentive du livre permet de faire les observations suivantes :

a) Le travail a réussi, d'une façon méritoire, à traiter les multiples problèmes concernant les méthodes optiques utilisées par la spectroscopie hertzienne ;

b) L'exposition du matériel documentaire — extrêmement claire et systématique — est fondée sur des données récentes de la littérature, et offre au lecteur, en dépit de son étendue, une image synthétique du sujet traité. Il est vrai que quelques problèmes concernant l'appareillage utilisé ont été brièvement exposés, mais ce sujet peut être approfondi en consultant la bibliographie recommandée ;

c) Nous soulignons le fait que les auteurs ont eu recours à une bibliographie substantielle (plus de 452 ouvrages) pour rédiger l'ouvrage présent ;

d) Les tableaux insérés dans le texte sont particulièrement utiles, spécialement à ceux qui travaillent dans ce domaine ;

e) Outre une impression soignée, de bonne qualité, l'exposition du matériel est accompagnée de nombreuses figures.

L'ouvrage est utile aux physiciens, aux chimistes, ainsi qu'aux électronistes intéressés à ce nouveau domaine des méthodes optiques de la spectroscopie hertzienne, domaine en plein essor qui en prouvera sa valeur dans le proche avenir.

T. Chirulescu

CHR. MEIXNER, *Gammaenergietabellen zur Aktivierungsanalyse* (Tables of gamma ray energies for activation analysis), Verlag Karl Thiemig, München, 1969, p. 233.

Activation analysis with neutrons is used nowadays in a very large, and still expanding field in chemistry, physics, biology and medicine. Simpler methods are therefore very much in need, so as to obtain easier, quicker, and preciser results. A series of specialized tables have been assembled and compiled from recent American publications, and the best values have been selected.

The photopeak analysis method here employed can be shortly described as follows : the gamma spectrum of the sample which has been activated in the reactor, by an accelerator or with neutron sources is recorded by an NaI scintillation counter or a Ge(Li) detector and stored in a multichannel analyser. If the spectrometer is calibrated, one can determine the energies from the position of the photopeaks, and arrange the nuclides according to their energy. The activity of the nuclides can be calculated from the height and breadth of the photopeak.

The booklet contains five tables grouping the necessary data for a practical activation analysis.

In table 1 the nuclides are arranged by atomic number.

The tables were originally used for automatic evolution of gamma spectra by means of a computer and were therefore designed as punched card indexes. They had therefore to be simplified in the following way:

1) The gamma energies were given as integers in KeV since the energies of most nuclides have not so far been measured with great precision. However for some nuclides more precise data are given in table 4.

2) A maximum of ten energies is given for a single nuclide, which should be perfectly sufficient for its identification.

3) As the intensity could only be given in integers some restrictions had to be made.

4) The half-lives were given for only four significant digits.

In table 2 nuclides are classified in the ascending order of their gamma energy, the order of the columns remaining unchanged.

In table 3 the same nuclides were arranged in an ascending order of half-life.

In table 4, as mentioned above, are selected nuclides (also found on table 1) with gamma energies below 100 KeV, with a precision up to 10 KeV.

Table 5 gives the gamma energies of nuclides which may be used to calibrate spectrometers.

Meixner's book is a very useful working tool for all specialists of gamma spectrometry and therefore highly recommendable to specialists in radiochemical analysis.

D. Hurmuzescu

R. COLLONGUES, *Non-stoichiometry*, Paris, Masson & Co., 1971, X, p. 230.

The book is one of the series of monographs on chemistry published under the supervision of Professor G. Pannetier. As Professor G. Chandron writes in the preface it brings to the students of mineral chemistry, fundamental notions in a field of the solid state, the theoretical and practical importance of which is continually increasing.

In a short introduction the author presents the evolution of non-stoichiometry in the last four score years and gives the way of noting the symbols according to Rees (1954) and Kröger and Vink (1960), but uses only the first ones.

The book has four parts and sixteen chapters.

The first part is a general survey of the non-stoichiometric phenomenon. Chapter I deals with the main stages of the evolution of the notion of non-stoichiometry and its place in the general theory of solids. Non-stoichiometry was initiated by Kurnakov's works in 1914 and acquired full status with Sholtky's and Wagner's works in 1930.

A tentative justification of non-stoichiometry is the title of chapter II, dealing with the thermodynamic evidence of this theory, based on the variation of inner energy, entropy and free energy. Two general chemical notions are discussed as a consequence of the appearance of non-stoichiometry : that of definite compound and that of homogeneity. Stoichiometric compounds must be looked at as particular cases of the numerous possible non-stoichiometric combining of elements. Chapter III studies the typical case of iron protoxide with many photographic illustrations and examples, and Chapter IV zirconium and some of its compounds. The metal-oxygen equilibrium, the limits of homogeneity, the nature of solid solutions, the equilibrium between different stages, and the specific properties of specific non-stoichiometric compounds are amply discussed.

The non-stoichiometric phenomenon in metallic oxides is the subject of the second part of the book. Chapter V examines a case of non-stoichiometry by insertion, namely the case of the bronzes, while Chapter VI deals with non-stoichiometry by gaps, spinels, structures derivated from fluorine and titanium and niobium oxides. The intervention of clipping mechanisms and the titanium, niobium, molybdenum and tungsten oxides form the matter of chapter VII and non-stoichiometry by piling defects, as well as structures derivated from perovskite and hexagonal ferrites, that of chapter VIII.

The third part of the book is dedicated to the survey of non-stoichiometry in other mineral compounds. Thus, chapter IX studies non-stoichiometric sulphides, chapter X, non-stoichiometric hydrides, chapter XI, non-stoichiometric carbides, nitrides and borides, and chapter XII, non-stoichiometry in intermetallic compounds.

The fourth and last part deals with some unexpected aspects of the non-stoichiometrical phenomenon. We have thus in chapter XIII inclusion compounds, in chapter XIV, the case of a very desorganized medium, in chapter XV, bidimensional non-stoichiometry and in chapter XVI its connection to the sinterization of ionic solid.

A rich bibliography and numerous illustrations make the book attractive and easy to read for all those interested in these new fields of chemistry and physics, as well as highly useful for students in the last year of their course.

D. Hurmuzescu

R. C. HADDON, V. R. HADDON and L. M. JACKMAN, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of annulenes*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971. p. 120.

The book is the second volume appearing this year, of the well known series "Fortschritte der Chemischen Forschung" edited by Springer Verlag. The authors are a team working at the Chemistry Department of the Pennsylvania State University, U.S.A.

The first chapter analyses Hückel's rule on the aromaticity of monocyclic polyenic molecules and the limits of its validity, as well as the notion of positive and negative resonance energy for the same molecules. This is a chapter of general theory forming a sort of foreword to the whole book.

The second chapter examines the way in which Hückel's molecular orbitals theory and the improved Jahn-Teller theory may be applied to the study of bond alternation for annulenes.

The third chapter reviews the different aromaticity criterion of annulenes. It appears that the only practical and safe methods to determine the aromaticity of annulenes are the magnetic qualities, and especially nuclear magnetic resonance spectra.

The next chapter deals with the theory of the magnetic properties of annulenes. The notion of diamagnetism and magnetic susceptibility is introduced, as well as the Pauling Theory on "ring current" for -condensed benzenoid hydrocarbons, and London's quantic theory with the vector potential of the magnetic field. By means of these theories a negative value of susceptibility was established. Other sources of diamagnetism and paramagnetism are equally analysed as well as the diamagnetic susceptibility exaltation. The methods of Pople, Wangh-Fessenden-Johnson-Bovey and the molecular orbital methods for the calculation of the influence of ring current on chemical shifting are reviewed.

The following two chapters analyse the NMR spectra of annulenes and quasi-annulenes with a rich contribution of data and diagrams forming an excellent reference material.

The NMR spectra of quasi-annulenes are the object of the last chapter, which examines successively 1) the bridged annulenes $10\pi-$ systems, $12\pi-$ systems, $14\,\pi-$ systems, $18\pi-$ systems and 22π to $36\pi-$ systems); 2) the charged annulenes and 3) the homoaromatic systems.

A great number of examples is given and analysed for each of these categories, abundently illustrated with tables and patterns for over ninety compounds.

The whole work is a very complete and competent study of all the aspects of nuclear magnetic resonance of annulenes and should be of high interest for all scientists working in this domain.

D. Hurmuzescu

F 1103

INDEX DU TOME 16, 1971

INDEX DES AUTEURS

Page

A.

Agherghinei I., voir Uglea C. V. . 1387
Albescu I., voir Spacu P. 1503
Almasi L., voir Fey L. 71
—, voir Zsako J. 51
Anastase H. voir Popa B. 1929
Andreescu P., voir Uglea C. V. . . 887
Andrei C., voir Nanu I. 75
Angelis G. De, voir Campanella L. 545
Anghel D., voir Popescu A. 81
Anghelache I., and D. Săndulescu, V. Vântu . . . . hydrogen transfer reactions between hydrocarbons and free radicals. I. Kinetic study of hydrogen transfer reactions between alkylbenzenes or olefinic hydrocarbons and the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl free radical 1901
Antonescu E., voir Spacu P. . . . 373
Archibald R. M. and P. G. Perkins, Scmo calculations on some compounds containing the P—O bond 1137
Armeanu V. and E. Drăguşin, Spectrophotometric study of cadmium complexes with thiazolylazo-reagents 1357
— and I. Niculescu, The annular colorimetry of some ferrous alloys 1867
Arnold D, voir Popescu A. 1885
Arshad A. Beg M. and M. A. Hashmi, Correlation of the physical properties of organosulphur compounds: boiling point, density and refractivity of mercaptans and sulphides 1435
Asandei N., voir Simionescu Cr. I. . 1081
Ausländer D., voir Constantin E. . . 929
Avram M. and L. Enescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu, C. D. Nenitzescu, Investigation in the cyclobutane series. XXXI. 3,4-Benzotricyclo $[4.1.1.0^{2,5}]$ oct-3-ene derivatives 1783
Avramovici S. and I. Druţă, I. Gabe, I. Zugrăvescu, On some derivatives of the hydrazinocarboxylic acid . . 1237

Ažman A., voir Žaucer M. 481

B.

Bacaloglu R. und E. Fliegl, G. Ostrogovich, Nucleophile Substitutionen an s-Triazinen. IV (VIII in der neuen Serie über s-Triazine). Statische und dynamische Übertragung der elektronischen und sterischen Substituenteneffekte vom Aryl- zum s-Triazinkern in den IR-Spektren, bzw. bei der von Pyridin katalysierten Hydrolyse eines Chloratoms in den 2,4-Dichlor-6-arylamino-s-triazinen 1447
Badea F., voir Ciorănescu E. . . . 1555
—, voir Glatz A. M. 1567
Bădilescu S., IR-integrated absorption intensity in infrared of the ν_3 vibration band of carbon disulfide in solution 9
Balaban A. T., Stable nitrogen free radicals. 725
—, voir Bally I. 739
— and A. M. Duffield, Derivatives of 2-biphenylcarboxylic acid . 1095
— and N. Negoiţă, I. Pascaru, N-nitroso-phenyl-nitroxide 721
Balint A. and Z. Simon, Molecular orbital calculations, UV and IR spectra of some new 3,6-dichloro-2,5-bisphenylamino-1,4-benzoiquinone derivatives with electron-donor and electron-acceptor groups . 601
Bally I. and A. T. Balaban, Heterocyclic organoboron compounds. XIV. Boron chelates with bis (1,3-diketones) 739
Balog A. and D. Breazu, C. Daicoviciu, E. Vargha, L. Beu, F. Gönczy, Peptides XI. The use of serine N-protected with β-dicarbonyl compounds in the peptide synthesis 1601
—, voir Daicoviciu C. 751

Balogh A. and F. Hodoşan, On the isolation of the hog bile acids . . 127
Balmez M., voir Csomontanyi G. . . 1893
Baltă E., voir Baltă P. 1315,1537
Baltă P. and E. Baltă, Estimation by calculus of the polymer distribution in sodium-silicate glasses . . . 1537
— et E. Baltă, L. Dollingher, Sur le méchanisme des processus dans les verres photochromiques . . . 1315
Banciu M., voir Cioränescu E. . . . 1555
Bărbulescu A., voir Solacolu Ş. . . 25,519
Bejan L., voir Sternberg S. 175
Beke E., voir Popa L. 1247
Bendic C., voir Sahini V. Em. . . . 1131
Benea M., voir Macarovici Const. Gh. 389
Benedek I., voir Simionescu Cr. I. . 1081
Beu L., voir Balog A. 1601
—, voir Daicoviciu C. 751
Bhatnagar V. M., Synthesis, X-ray and infrared studies of lead phosphates 1513
Biradar N. S. and V. H. Kulkarni, A spectroscopic study of oxovanadium (V) complexes with bidentate and tridentate Schiff bases 1203
Blaszek A., voir Liteanu C. . . . 835
Bocaniciu L., voir Goina T. 1849
Bodea C., voir Oşianu D. 765,925
—, voir Panea T. 759
—, voir Tămaş V. 1463
Bodor N. and E. Pop, N. Trinajstić, Valence-shell and π-electron SCF MO calculations for the isomerism of the 21-benzylidene-20-oxo-pregnane derivatives. 1427
Bojită M., voir Popper E. 569
Bold A. et S. Fişel, Sels acides du Zn(II) et du Cd(II) avec des acides gras supérieurs 1775
Botar A., voir Marcu Gh. . . . 829,1335,1341
—, voir Ripan R. 235
—, und R. Ripan, Heteropolywolframate mit zwei Heteroatomen (U^{4+} und Th^{4+}). II. Photokolorimetrische Untersuchungen über die Bildung des [UThW$_{18}$O$_{61}$]$^{6-}$ in Abhängigkeit von pH, Temperatur und Zeit 239
—, und R. Ripan, Papierelektrophoretische Untersuchung der Bildung des U(IV)-Heteropolywolframates 807
—, voir Ripan R. 1711,1717
Breazu D., voir Balog A. 1601
—, voir Daicoviciu C. 751
Brumă M. et L. Stoicescu-Crivetz, I. Zugrăvescu, Poly-1,3,4-oxadiazoles. VII, Poly-1,3,4-oxadiazoles-imides obtenus à partir des ditétrazoles . 935
— et L. Stoicescu-Crivetz, I. Zugrăvescu, Poly-1,3,4-oxadiazoles. VIII. Poly-1,3,4-oxadiazoles amides-imides. 1591
Bucur A., voir Cioränescu E. . . . 1555
Butucelea A. and M. Craiu, Spectrographic determination of microgram amounts of yttrium and some rare earths in uranium oxides . . 1287

C.

Căldăraru H., voir Răileanu M. 1269,1613
Călugaru E. M., voir Feldman D. . 1413
Campanella L. and G. De Angelis, Polarographic behaviour of pyridinemonocarboxylic acids 545
Carbó R., A generalized perturbation theory theorem 1155
Cavadia E., voir Zăvoianu D. . . . 1925
Cenuşe Z., voir Vîlcu R. 1635
Cerchez M., voir Dinescu R. . . . 357
Chiotan C., voir Zamfir I. 1935
Chiraleu F., voir Avram M. 1783
Chiriţă C., voir Demetrescu C. . . . 615
Chirulescu T., An alternative current permeameter 507
—, On the gas adsorption on spinel ferrites 21
— and E. Segal, Oxygen adsorption on two spinel ferrites 1165
Ciobanu A., voir Giurgiu D. . . . 1217
Ciocăzanu I., voir Vîlcu R. 643
Ciopec M., voir Marchidian D. I. . . 1145
Cioränescu E. and A. Bucur, M. Banciu, F. Badea, M. Elian, C. D. Nenitzescu, Carbonium ion reactions. VII. Deamination reactions in dibenzocycloheptane and dibenzocyclooöctane systems 1555
Cismaru D. and E. Segal, S. Fătu, Study on the chemisorptive properties of thin metallic layers by means of electrical resistance and thermoelectric power variation. I. Silver-oxygen system 1655
— and E. Segal, S. Fătu, Study on the chemisorptive properties of thin metallic layers by means of electrical resistance and thermoelectric power variation. III. Copper-carbon monoxide system 1683
Ciuhandu G. M. und Al. Tîrnăveanu, Decarbonylierungsreaktion. III. Die Decarbonylierung des Formamids und einiger seiner Abkömmlinge . 1231
Ciupală-Costea C., voir Gocan S. . . 1069
Ciupe A., voir Constantin E. 929
Constantin E. et A. Ciupe, D. Ausländer, L'action des ultrasons sur la permittivité diélectrique de l'eau . . . 929
Constantinescu M. and E. Segal, Hydrogen chemisorption of thin zinc oxide films 801

— and E. Segal, Hydrogen photosorption on thin zinc oxide films 1703
Constantinescu O. and M. Contineanu, T. Oncescu, I. Pascaru, EPR study on the intermediates involved in the photolysis of diphenyldiazomethane 1279
—, voir Furnică G. 433
— and I. Pascaru, E. Segal, Contributions to the structure study of Cu(II) chloride complexes with pyridine and β-picoline 1493
—, voir Spacu P. 667
Contineanu M., voir Constantinescu O. 1279
Cordiş V, voir Ripan R. . 1711,1717,1723
Cörmös D. C. and I. Maruşciac, A numerical method of determining the inflection point 855
Cornea I. et St. Perişanu, Sur la résistance à la corrosion des fontes au nickel 649
Costache D., Kinetic measurement of cobalt traces. VI. With trisazoic derivative 565
— Kinetic determination of cobalt traces. VII. With direct brilliant orange 681
—, Kinetic determination of vanadium with Solocrom violet RS . . 849
— and S. Sasu, Kinetic measurement of vanadium traces. II. Determinations with indigocarmine 1861
— and S. Sasu, Kinetic study of the reaction $KBrO_3$ -eriochrome blue P—V^{5+} and kinetic determination of ultramicroquantities of vanadium. 1211
Costeanu E., voir Segal E. 657
Costeanu G. et C. Mateescu, L'influence du solvant sur la vitesse de réaction. L'hydrolyse alcaline du propionate et du butyrate de *n*-butyle dans le solvent mixte eau-dioxanne 1803
Crăciuneanu R. and E. Florean, P. Marcu, Das Verhalten von 1-Acyl-4-Aryl-Thiosemikarbaziden gegenüber den Schwermetallkationen. III. Das Verhalten von Bi(III) gegenüber den 1-Bezoyl-4-Aryl-Thiosemikarbaziden 951
Craiu M., voir Butucelea A. 1287
Cristea A., voir Sterescu M. 1871
Cristescu C., As-triazine derivatives with potential therapeutic action. XII. 5-Hydrazine-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H) one and its derivatives 311
— and S. Sitaru, As-triazine derivatives with potential therapeutic action. XI. Thionation of 6-methylthio-as-triazine-3,5 (2H, 4H) dione 135
— and S. Sitaru, As-triazine derivatives with potential therapeutic action. XIII. 5-Amino-6-alkyl/arylthio-as-triazine-3(2H) one 455
Crusos A., voir Simiónescu Cr. . . . 585
Csomontanyi G. et M. Balmez, M. Netta, Étude de la déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène . 1893
Czeglédi L., voir Macarovici Const. Gh. 687

D.

Daicoviciu C., voir Balog A. 1601
— and A. Balog, D. Breazu, L. Beu, F. Gönczy, Peptides. X. Some glutamic tripeptides related to the natural products 751
Daněk V., voir Matiašovsky K. . . 163
David B., voir Tătaru S. 625
Demetrescu C. et C. Chiriţă, I. Şaramet, Synthèses dans la classe des *p*-fluoro-diphénylsulfones. II. Nouveaux esters N-phénylsulfonyl-phényl-0-alcoyl carbamiques à importance thérapeutique 615
— et V. Manu, V. Ion, Recherches dans la classe des benzylidènes-azlactones. Synthèses de nouvelles diphénylsulfonyl-hydrazides à action parasympathicolytique et tranquillisante 111
—, voir Teodorescu N. 63
Demetrescu I., voir Murgulescu I. G.781,1483
Dinescu R. et M. Cerchez, Les équilibres de phase du système Na_2O—$CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Équilibres de phase dans la zone acide du soussystème $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2-CaO.$ $.Al_2O_3.2SiO_2-3Al_2O_3.2SiO_2-SiO_2$ 357
—, voir Solacolu Ş. 351,519
Dinulescu I. G., voir Avram M. . . 1783
Dobrescu M., A perturbation treatment of molecular complexes. I. General theory 1825
—, A perturbation treatment of molecular complexes. II. Halogen-aromatic hydrocarbon complexes . 1841
—, voir Sahini V. Em. 1131
Dollingher L., voir Baltă P. . . . 1315
Drăgulescu C., voir Marchidan S. 399,813
—, voir Petrovici E. 663
— und R. Pomoje, I. Menessy, M. Pîrlea, Metallkomplexe der N-carboxymethyl-anthranylsäure (N-phenyl-glycin-orthocarbonsäure). III. Die Systeme Al, Sc, Ga-Phenyl-glycin-orthocarbonsäure 1329
Drăguşin E., voir Armeanu V. . . . 1357
Druţă I., voir Avramovici S. . . . 1237
—, voir Petrovanu M.. 1107
—, voir Sauciuc A. 1789

Duca Al., voir Unterman H. W 843,1077
Duffield A. M., voir Balaban A.T. 1095
Dumitrescu S., voir Simionescu Cr. . 1547

E.

Eigen M., voir Oncescu T. 473
Elian M., voir Ciorănescu E. . . . 1555
—, voir Glatz A. M. 1579
Enculescu M., voir Teoreanu I. . . 1091
Enescu L., voir Avram M. 1783

F.

Facsko Gh., voir Marchidan S. . . . 399,813
Fărcăşan V., voir Panea T. 759
Fătu D. et E. Segal, Étude de la déshydratation de l'oxalate de calcium et de la décomposition du carbonate de calcium en régime non linéaire de chauffage 343
Fătu S., Study on the chemisorptive properties of thin metallic layers by means of electrical resistance and thermoelectric power variation. II. Copper-oxygen system 1673
—, voir Cismaru D. 1655,1683
Feldman D., voir Simionescu Cr. . 585
— et N. Simionescu, E. M. Călugăru, Copolymères acétate de vinyle -acrylonitrile 1413
—, voir Uglea C. V. . . 887,1387,1407
Ferencz A., voir Petrovici E. . . . 663
Fey L. and L. Almasi, A. Hantz, Polarographical reduction of N.N--bis-[0,0-diethylthiophosphorylmercapto]-arylsulfonylamides and N-mono-[0,0-diethyl-thiophosphorylmercapto]-arylsulfonylamides . . . 71
— and I. Szücs, L. Szotyori, Analytical study on phenylacetylcarbinol. 463
Filip Gh., voir Tătaru S. 625,769
Filipescu L. and E. Pincovschi, Considerations concerning the equilibrium of the K^+, -$(C_2H_5)_3NH^+$ — — HCO_3 — Cl_- — H_2O system. I. Equlibrium diagrams 535
— and E. Pincovschi, Considerations concerning the equilibrium of the $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - HCO_{3-} - Cl_- -$ $- H_2O$ system. II. The determination of optimum conditions for the crystallization process of potassium bicarbonate 705
Finta Z., voir Zsakó J. 483
— and J. Zsako, Cs. Várhelyi, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes. XXXVIII. Aquation kinetics of the hydrogen-dinitro-bis-nyoximato-cobalt (III) complex acid 1731
Fişel S., voir Bold A. 1775
Fitzsimmons B. W. and A. Kleinstein, N. J. Seeley, G. A. Webb, An investigation of some iron complexes with pyridine carboxylic acids . . 1197
Fliegl E., voir Bacaloglu R. . . . 1447
Florean E., voir Crăciuneanu R. . . 951
Fruma Al., voir Nicolescu I. V. . . 91
Furnică G. und O. Constantinescu, Die Strahlenresistenz der C — S-Bindungen aus makromolekularen Sulfon-Polyelektrolyten gegenüber der Einwirkung von γ-Strahlen . . 433

G.

Gabe I., voir Avramovici S. 1237
—, voir Uglea C. V. 1407
Galatzki Gh., voir Nicolescu A. . . 293
Gănescu I., voir Várhelyi Cs. . . . 695
Gaur H. C. and S. K. Jain, On the applicability of the free volume model to electrical conductance in molten potassium nitrate — barium nitrate mixtures 1157
Geană D. and I. C. Răducanu, The kinetics of consecutive electrochemical reactions involving the adsorption of an intermediate 1689
Geangu Moisin A., The oxidation of tungsten in air 1179
Georgescu M., voir Teoreanu I. . . 33,861
Gheorghiu C., voir Spacu P.. . . . 667
Ghirvu C. I., voir Sahini V. Em. . 149,321
Gilman H., voir Haiduc I. . 305,597,907
Giurgiu D. et L. Roman, I. Popescu, A. Ciobanu, La réactivité des combinaisons d'arylaluminium et d'arylzinc envers des bases Lewis qui contiennent des éléments du Ve groupement. Combinaisons arylaluminium- et arylzinc-aminophosphiniques 1217
Glatz A. M. et A. C. Răzuş, F. Badea, C. D. Nenitzescu, Condensations d'acides insaturés sur le benzène, catalysées par le chlorure d'aluminium. III. Condensation de l'acide cyclopentylidène-acétique 1567
— et A. C. Răzuş, M. Elian, C. D. Nenitzescu, Condensations d'acides insaturés sur le benzène catalysées par le chlorure d'aluminium. IV. Condensation de l'acide cyclobutylidène-acétique 1579
Gocan S. et C. Ciupală-Costea, T. Hodişan, C. Liteanu, Thermochromatographie sur papier. XVI. Quelques problèmes concernant le

mécanisme d'action du gradient de température en chromatographie sur papier 1069

Goina T. and L. Bocaniciu, M. Olariu, Determination of formation constants and the thermodynamic functions of the aluminium ion chelates with chromatropic acid . 1849

Gönczy F., voir Balog A. 1601

—, voir Daicoviciu C. 751

Grecu R. and D. Lupu, Infrared spectra of some trinuclear mixed valence iron (II, III, III) acetates . 1811

Grigorescu I., voir Teodorescu N. . 63

Gropşianu Z. und D. Kohn, A. Iovi, Relative Wärmeübergangszahlen beim Sieden von Lösungen . . . 1737

— und D. Kohn, A. Iovi, Wärmeübergangszahlen beim Verdampfen von Phosphorsäurelösungen . 45

Grovu M., voir Simionescu Cr. . . 1547

Gruia M., voir Nicolescu A. . . . 293

Guţul M., voir Mandravel C. . . . 261

H.

Haiduc C., voir Iovi A. 1743

Haiduc I. and H. Gilman, The reaction of tetrachlorothiophene with some organolithium compounds 305

— and H. Gilman, The reaction of pentachloropyridine with some organolithium compounds 597

— and H. Gilman, Reactions of polychlorobenzenes with organolithium reagents. Polychloroaromatic organosilicon compounds 907

Hantz A., voir Fey L. 71

—, voir Zsakó J. 51

Hashmi M. A., voir Beg A. Arshad M. 1435

Hillebrand M. and O. Maior, V. Em. Sahini, Radical cationdimer equilibrium in strongly acid solutions of phenoxaselenine 1489

Hobert H., voir Popescu A. 869

Hodişan T., voir Gocan S. 1069

Hodoşan F., voir Balogh A. 127

Hopîrtean E., voir Liteanu C. . . 55,559

Horowitz O., voir Zsakó J. 51

I.

Ille P., voir Popa B. 1929

Ion V., voir Demetrescu C. 111

Ionescu A., voir Popescu A. 81

Ionescu M., und K. Makkai, Die Bildung und das Verhalten einiger Oxazolidone-(4). IX. Konformation der 2,5-disubstituierten Oxazolidone-(4) 1115

—, voir Văgăonescu M. 105

— and M. Vlassa, Acridone. XL. Synthesis of some 1,2,3-trimethoxyacridones 743

Ionescu N. I., The reactivity of thin copper films 201

Iosif I. and I. A. Schneider, The oxidation of methane in the presence of nitric acid. The influence of S/V ratio upon the temperature maximum and hydrogen forming . . 1039

Iovi A., voir Gropşianu Z. 45,1737

— und C. Haiduc, Löslichkeitsgleichgewichte in dem Fünfstoffsystem PO_4^{3-}, $Cl^-||K^+$, NH_4^+ H^+ — Lösungsmittel. I. Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeitsgleichgewichte in gegenseitigem $H_2PO_4^-$, $Cl^-||K^+$, NH_4^+ — H_2O-Vierstoffsystem 1743

Iovu M., Aromatic bis-ethers. I. The condensation of sodium phenoxide and cresoxides with dichloromethylated derivatives 1223

— and N. Nicolau, Aromatic bis-ethers. II. Condensation of sodium nitrophenoxides with dichlormethylated derivatives 1919

Irinei F., voir Vîlcu R. 793

Iscrulescu V., voir Macarovici Const. Gh. 255

—, voir Popa B. 1929

Iulian M., voir Sterescu M. 1871

J.

Jain S. K., voir Gaur H. C. 1157

Jinescu Gh. I., Equation of the minimum fluidization rate in conditions of vibration 1255

Jurconi E., voir Oncescu T. 1033

K.

Kékedy L. and F. Makkay, M. Rus, Experimental approach to the characterization of pretreated platinum electrode surfaces. III. Quantitative investigation of the effect of pretreatment on the electrode processes of the V(V)/V(IV) and Fe(III)/Fe (II) systems 221

Keul M., voir Solacolu Ş. 519

Kim Tal Hen, voir Simionescu Cr. . 427

Kleinstein A., voir Fitzsimmons B. W. 1197

Kohn D., voir Gropşianu Z. 45,1737

Kokunov Iu. V. i E. Segal, Termicheskoe razlozhjenie komplexov neodima i erbija s 1,10-fenantrolinom i 2,2'-dipiridilom 1647

Kormos F., voir Zsakó J. 1045

Kovacs St. voir Macarovici Const. Gh. 255

—, voir Popa B. 1929

Kowalska T., voir Śliwiok J. . . . 439

Krause A., Hydrierungsreaktionen am Ni-Katalysator mit Fe- und Cu--Zuschlägen, deren verstärkende oder abschwächende Wirkung durch die individuellen Eigenschaften der jeweiligen Substratmoleküle verursacht wird 87
—, Über das unterschiedliche Verhalten des Pt-und Pd-Katalysators bei der Hydrierung des Acetylens und dem Mechanismus dieser Reaktion 89
Kriza A., voir Negoiu D. 1855
Kulkarni V. H., voir Biradar N. S. . 1203

L.

Lillebuen B., voir Matiašovský K. . 163
C. Liteanu und A. Blazsek, Die Verwendung des Salzeffektes in nichtwäßrigen Lösungen bei acido-basischen Titrationen. I. Studium über das analytische Verhalten einiger organischen aliphatischen Säuren in Methanollösungen in Gegenwart von $Ca(NO_3)_2$ 835
— voir Gocan S. 1069
— et E. Hopîrtean, Étude sur les électrodes-membranes polymère + plastifiant. V. Utilisation de l'électrode-membrane de PCV et tricrésylphosphate pour la détermination des produits sodiques 55
— et E. Hopîrtean, Études des électrodes membranes polymère + plastifiant. VII. Comportement électrodique de la membrane en PCV + tricrésylphosphate envers quelques cations métalliques 559
—, voir Lukács I. 245
— et C. Manoliu, Détermination indirecte du soufre des pyrites par titrage flammephotométrique . . . 411
— et St. Mihálka, Dosage fréquentométrique de l'or dans les lessives de cyanuration par spectrométrie de fluorescence de rayons X . . . 275
— and A. Ungureanu, Chromatographic behaviour of metal ions of paper treated with phosphoric esters. II. The reversed-phase chromatography of the ions $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PdCl_6]^{2-}$ and $[PdCl_4]^{2-}$ on paper treated with triallylphosphate 1769
Lukács I. et C. Strusievici, C. Liteanu, Sur les vanadates. XIX. Réactions entre V_2O_5 et $CsVO_3$ avec la formation du ,,bronze'' $Cs_{0.33}$ V_2O_5 . . 245
Lupu D., voir Grecu R. 1811
— and R. Ripan, Synthesis and magnetic properties of a mixed-valence trinuclear iron (II, III) complex 43
Lupu V., voir Uglea C. V. 1399

M.

Macarovici Const. Gh. et M. Benea, Oxydes mixtes au titane. V. Les propriétés électriques et magnétiques des oxydes $Cr_2O_3.2TiO_2$ et $Cr_2O_3.3TiO_2$ 389
— et L. Czeglédi, Combinaisons complexes avec des hydroxyacides. XVI. L'obtention des complexes de l'oxychlorure de zirconium avec l'acide D-gluconique 687
— et V. Iscrulescu, St. Kovacs, Installation pour l'étude des réactions sonochimiques 255
— and E. B. Máthé, Coordination compounds of iron (III) with tetradentate Schiff bases 527
— and R. Micu-Semeniuc, Complex compounds with biphenyl derivatives. XXV. Complexes of Mn(II) thiocyanate and selenocyanate with diaminobiphenyl derivatives . . . 1367
—, voir Perţe E. 1749
— und G. Schmidt, Über Zirkonium, -Kobalt-Doppeloxide 1759
— et M. Voloşniuc-Birou, Combinaisons complexes avec des hydroxyacides. XVII. Étude de l'interaction du GeO_2, de l'acide gluconique et du gluconate de potassium 823
— et M. Zaharescu, Contribution à l'étude du système binaire NiO—$-TiO_2$ 577
—, voir Zaharescu M. 1323
Macovschi M. E., Equations of the polarographic waves of simple or complexed metal ions. The system $Cd^{2+}/S_2O_3^{2-}$ 417
— Photometric determination of gold with oxine 1499
—, voir Radovici O. 1819
Maior O., voir Hillebrand M. . . . 1489
Makkay K., voir Ionescu M. . . . 1115
Makkay P., voir Kékedy L. 221
Mandravel C. und M. Guţul, Die Oberflächenspannung der Selensäuerelösungen 261
Mandric Gh. and I. Zugrăvescu, Thermostable polymers. II. Polyamides containing benzimidazole rings . . 1419
Mândru I., Surface active cationic substances of the type alkyl-ether-trimethylammonium and alkyl-ether--pyridinium halides. III. Determination of the dissociation degree of micelles by electromotive force

measurements 1377
Manolescu D., voir Segal E. 657
Manoliu C., voir Liteanu C. . . . 411
Măntăluţă E., voir Strul M. . . . 941
Manu V., voir Demetrescu C.. 111
Marchidan D. I. and M. Ciopec, High temperature enthalpy and related thermodynamic function of UO_{2+x} 1145
— and S. Matei, The use of the Ni, NiO electrode as reference electrode in the solid state galvanic cells containing uranium oxides 1053
Marchidan S. and C. Drăgulescu, Gh. Facsko, Polarographic reduction of niobium in hydrochloric acid-thiocyanate medium. Influence of some foreign cations 399
— and C. Drăgulescu, Gh. Facsko, Study of some cations interferences in the presence of $TiCl_3$ on the niobium polarographic reduction in HCl-thiocyanate medium 813
Marcu Gh. und A. Botar, Heteropolywolframate des U(IV). III. Studium der Absorptions- und Reflexionsspektren sowie der magnetischen Eigenschaften 1341
— und I. Todoruţ, A. Botar, Eine neue Klasse von Heteropolyverbindungen : Die Thoriumoctowolframate 1335
— und I. Todoruţ, A. Botar, Papierelektrophoretische Untersuchung der Bildung von Ce(III)- und Ce(IV)-Oktowolframaten 829
Marcu P., voir Crăciuneanu R. . . 951
—, voir Popper E. 569
Mărculescu C., voir Spacu P. . . . 513
Maruşciac I., voir Cörmöş D. C. . . 855
Mateescu C., voir Costeanu G. . . 1803
Matei S., voir Marchidan D. I. . . . 1053
Máthé E. B., voir Macarovici Const. Gh. 527
Matiašovský K. and B. Lillebuen, V. Daněk, Contribution to the measurement method of the electrical conductivity of molten salts . . . 163
Menessy I., voir Drăgulescu C. . . 1329
Micu-Semeniuc R., voir Macarovici Const. Gh. 1367
Mihail R., Surface catalysis in non-Newtonian fluids 875
Mihálka St., voir Liteanu C. . . . 275
Mincu G., voir Murgulescu I. G. . . 1023
Mincu V., voir Segal E. 1651
Misdolea C., voir Vîlcu R. 213
Moser Z., Determination of the thermodynamic properties in Zn-In liquid solutions. 327
Mracec M. and Z. Simon, Dewar *versus* Fukui P-atom model in Pariser-Parr-Pople calculations for heterocycles with phosphorus and nitrogen 449
Murgulescu I. G. and I. Demetrescu, Kinetics of reactions between benzhydryl chloride and primary isoalcohols 781
— and I. Demetrescu, Kinetics of the reactions between benzyl bromide and primary isoalcohols . . 1483
— and G. Mincu, The influence of hydrogen ion concentration on the thermal decomposition of the bis-oxalatodiaquo-cobalt (III) complex in solution 1023
— and D. Oancea, The structure and nucleophilic reactivities of sodium alkoxides 1625

N.

Nanu I. and C. Andrei, Copolymers of conjugated dienes with maleic acid monoesters. II. Effect of conversion on the composition of the isoprenemonomethylmaleate copolymer 75
Neamţu G., voir Ştrul M. 941
Negoiţă N., voir Balaban A. T. . . 721
Negoiu D. and A. Kriza, The reactions of ethoxititanium chlorides with monoethanolamine 1855
— and V. Şerban, Complexes of transitional metals with tertiary arsines. IV. Splitting reactions of the halogen bridges of the binuclear complexes of palladium (I) halides with triarylarsines 1347
Nenitzescu C. D., voir Avram M. . 1783
—, voir Ciorănescu E. 1555
—, voir Glatz A. M. . . . 1567,1579
Netta M., voir Csomontanyi G. . . 1893
Nicoară E., voir Oşianu D. . . . 765,925
Nicolau N., voir Iovu M. 1919
Nicolescu A. and M. Gruia, Gh. Galatzki, Physicotextural modifications of aluminium hydroxide of bayerite type as a function of thermic treatment 293
Nicolescu I. V. and Al. Fruma, I. Suciu, Hydrogen and ethylene chemisorption on alumina-supported palladium catalysts 91
Niculescu I., voir Armeanu V. . . 1867
Niederkorn I., La détermination de la concentration de l'uranium de différents matériaux par la mesure des radiations *alpha, bêta* et *gamma* . . 631
Nuţiu M., voir Ostrogovich G. 1123,1473
Nuţiu R. and I. Sebe, New syntheses of dilituric acid 919

O.

Oancea D., voir Murgulescu I. G. 1637
Odochian L. and I. A. Schneider, Some aspects of methane cracking kinetics in static conditions. II. Initiation of the methane cracking reaction 1467
Olariu M., voir Goina T. 1849
Olteneanu M., voir Răileanu M. 1269,1613
Onaca I. et I. Solacolu, D. Săndulescu, Le dosage spectrophotométrique de l'alkylarylsulfonate de sodium dans le disan 1529
Oncescu T., voir Constantinescu O. 1279
— und M. Eigen, Der Einfluß des Wassers auf die Kinetik der Magnesium - Murexid - Komplexbildung in Methanol 473
— and E. Jurconi, Contributions to the properties of the N,N-dimethylformamide — water mixtures . . . 1033
Oprescu D., voir Várhelyi Cs. . . . 695
Oşianu D. and E. Nicoară, C. Bodea, Inchain epoxides of carotenoids. II. 9,10-9′-10′-Diepoxycanthaxanthin . 925
— and E. Nicoară, C. Bodea, Inchain-epoxides of carotenoids. III. Mercure chloride complexes of canthaxanthin inchain-epoxides . . . 765
Ostrogovich G., voir Bacaloglu R. . 1447
— and M. Nuţiu, Studies of the biuret reaction. IV. Thermogravimetric and differential thermal analyses of the anionic copper (II) — succinimide complexes containing alkaline cations 1123
— and M. Nuţiu, Studies of the biuret reaction. V. The thermogravimetrical and differential thermal analysis of some new copper(II)-alkaline complexes of cyanuric acid 1473

P.

Panea T. and C. Bodea, V. Fărcăşan, Phenothiazones. XVIII. Phenothiazones from 2-nitro- and 2-acetylphenothiazines 759
Pascaru I., voir Balaban A. T.. . . 721
—, voir Constantinescu O. . 1279,1493
—, voir Spacu P. 667
Pascu N., voir R. Ripan 1193
Pelloni V., voir Sterescu M. . . . 1871
Perişanu Şt., voir Cornea I. . . . 649
Perkins P. G., voir Archibald R. M. 1137
Perţe E. et Const. Gh. Macarovici, Combinaisons Complexes avec des hydroxyacides. XIX. Étude potentiométrique et conductométrique du système In(III)-acide D-saccharique et saccharate de potassium . 1749
Petrovanu M., voir Sauciuc A.. . . 1789
— et E. Ştefănescu, I. Druţă, Pyridaziniumylures. I. Sur le 3-(p.tolyl)-pyridazinium-phénacylure . . 1107
Petrovici E. and A. Ferencz, C. Drăgulescu, The influence of ligand configuration on the complexing properties of the meso and racemic 2,3-diaminosuccinic acids 663
Petre I., Corrections of superior orders to the electronic density matrix.. 209
Petrescu N., The density of the liquid alloys in the bismuth-indium system 1171
—, The thermoelectric power of the liquid alloys in the tin-indium system 1059
Petrescu S., voir Petrescu V. . . . 1291
Petrescu V. and S. Petrescu, A treatment of the concentration overpotential using the thermodynamics of irreversible processes 1291
Pincovschi E., voir Filipescu L. . . 535,705
Pîrlea M., voir Drăgulescu C. . . 1329
Pop E., voir Bodor N. 1427
Popa B. et V. Iscrulescu, St. Kovacs, H. Anastase, P. Ille, A. Rotaru, Détermination de la stabilité des huiles additionnées de bisulfure de molybdène 1929
Popa L. I. et E. Beke, Détermination spectrale du hafnium dans l'oxyde de zirconium 1247
Popa Gr. et D. N. Todor, L'étude des alunites à l'aide des méthodes thermiques 381
Popescu A. und A. Szabo, D. Arnold, Mößbauerspektrometrische Untersuchungen an Mischoxid Katalysatoren 1885
— und A. Szabo, H. Hobert, Mößbauer-Untersuchungen an Molybdänoxid-Eisenoxid Katalysatoren . 869
— and A. Szabo, A. Ionescu, D. Anghel, Activity and electrical conductivity of the catalyst molybdenum oxide-bismuth oxide doped with iron oxide 81
Popescu Fl., La chlorophosphonation et la bromophosphonation oxydatives du polystyrène phosphorylé . 899
—, Polymères organiques phosphorylés. IV.
La phosphorylation du polystyrène en présence des hydrocarbures aromatiques 285
Popescu I., voir Giurgiu D. 1217
Popper E. et L. Roman, P. Marcu, M. Bojiţă, M. Şerban, L'étude conductométrique des réactions du Pb (II), Hg (II) et du Cd (II) avec des réactifs organiques soufrés . . 569

Pomoje R., voir Drăgulescu C. . . . 1329

R.

Rădoi I., Transfert de matière aux électrodes cylindriques en mouvement avec des conditions hydrodynamiques constantes 3

Radovici O., and M. E. Macovschi, Hydrogen overvoltage on thin evaporated metal films. III. Silver films. 1819

Răducanu I. C., voir Geană D.. . . 1689

Radulian I., voir Răileanu M. . . 1269

Răileanu M. and M. Olteneanu, I. Radulian, C. Volanschi, A. Turcu, Căldăraru, Donor-acceptor complexes. I. Charge transfer complexes of 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5-oxide and 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-5,5-dioxide with carbazole, anthracene, phenanthrene, phenothiazine and N-methylphenothiazine 1269

— and C. Volanschi, I. Radulian, Olteneanu, H. Căldăraru, Donor-acceptor complexes. II. Charge transfer complexes of 1,3,7,9-tetranitrophenothiazine-5-oxide and 1,3,7,9-tetranitrophenothiazine-5,5-dioxide with benzidine, α and β-naphthyl-amine, N, N-dimethyl-*p*-phenylendiamine and piperidine . 1613

Răzuş A. C., voir Glatz A. M. . . . 1567

Ripan R. und A. Botar, Heteropolywolframate mit zwei Heteroatomen (U^{4+} und Th^{4+}). I. Synthese des Natriumsalzes, der entsprechenden Säure und Bestimmung ihrer Basizität 235

—, voir Botar A. 239

— und V. Cordiş, Untersuchung der thermischen Stabilität der Salze des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions 1723

— und V. Cordiş, A. Botar, Papierelektrophoretische Untersuchung der Bildung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions 1717

— und V. Cordiş, A. Botar, Photokolorimetrische Untersuchung der Bildung des Phosphor-12 Vanadinheteropolyanions 1711

— voir Lupu D. 43

— und V. Săcelean, N. Pascu, Anwendung der β^--Rückstrahlung bei der Bestimmung der relativen Konzentration im Falle der Trennung des UO_2^{2+} von einigen begleitenden Elementen auf einer Mikrokolonne mit dem Kationenaustauscher CS-3 1193

Roman L., voir Giurgiu D. 1217

Roman L., voir Popper E. 569

Roşescu T., voir Teoreanu I. . . 1091

Rotaru A., voir Popa B. 1929

Rucinschi E., voir Zugrăvescu I. . . 1099

Rus M., voir Kekedy L. 221

Rusu E., voir Solacolu Ş. 265

S.

Sahini V. E. and C. I. Ghirvu, Charge transfer study on the electronic structure and spectra of the monosubstituted naphtalenes 321

— and C. I. Ghirvu, Pariser-Parr treatment of substituted benzenes. III. Disubstituted benzene . . . 149

— and M. Dobrescu, C. Bendic, Electronic structure and electronic spectra of carbazole positive ions 1131

—, voir Hillebrand M. 1489

— and V. Tufoi, SCF–MO calculation of the electronic energy levels of $CO[(NH_3)_5Cl]^{2+}$ 789

Săcelean V., voir R. Ripan 1193

Samson S., voir Vîlcu R. 213

Săndulescu F., voir Uglea C. V. . . 1399

Săndulescu D., voir Anghelache I. . 1901

—, voir Onaca I. 1529

Şaramet I., voir Demetrescu C. . . 615

Sasu S., voir Costache D. 1211

Sauciuc A. and I. Druţă, M. Petrovanu, Phthalazinium ylids. V. On the inactivation of phthalazinium-dibenzolymethylid 1789

Scăunaşu G., voir Teoreanu I. . . . 861

Schmidt G., voir Macarovici Const. Gh. 1759

Schneider I. A., voir Iosif I. . . . 1039

—, voir L. Odochian 1467

Segal E., Cinétique des réactions bimoléculaires superficielles en courant, accompagnées d'une augmentation du nombre de molécules 1297

— Cinétiques des réactions monomoléculaires superficielles en courant, accompagnées d'une augmentation du nombre de molécules . . . 183

— Cinétique des réactions monomoléculaires superficielles en courant, accompagnées d'une augmentation du nombre des molécules. II. 495

—, voir Chirulescu T. 1165

—, voir Cismaru D. 1655

—, voir Constantinescu M. . . . 801

—, voir Constantinescu O. . . . 1493

— and E. Costeanu, D. Manolescu, The study of the equilibria in the oxygen-oxide system 657

—, voir Fătu D. 343

—, voir Kokunov Iu. V. 1647

— et V. Mincu, Propriétés magnétiques des combinaisons complexes des halogénures de métaux bivalents avec des composés pyridiniques.

II. Les dérivés $MnPy_nCl_2$ et $CuPy_n Cl_2$ 1651
Sebe I., voir Nuţiu R. 919
Seeley N. J., voir Fitzsimmons B. W. 1197
Şerban M., Estimating relations of coordination numbers for liquids . . 13
Şerban M., voir Popper E. 569
Şerban V., voir Negoiu D. 1347
Simionescu Cr. I. et N. Asandei, I. Benedek, Recherches dans le domaine des copolymères ternaires. III. La copolymérisation du système : acrylonitrile-acide méthacrylique-méthyle méthacrylate dans des solutions concentrées 1081
— et A. Crusos, D. Feldman, Greffage mécanochimique des polyoxyméthylènes. III. Étude de la destruction mécanochimique du Delrin-500 585
— et S. Dumitrescu, M. Grovu, Étude sur la polymérisation des dérivés acétyléniques. VIII. Méthode photocolorimétrique pour la recherche des polymères acétyléniques 1547
— et Kim Tal Hen, Étude de la polymérisation de l'ester méthylique de l'acide propylique (EMP) avec triéthylamine (TEA) 427
—, voir Ungureanu C.. 709
Simionescu N., voir Feldman D. . . 1413
—, voir Uglea C. V. 1407
Simon Z., voir Balint A. 601
—, voir Mracec M. 449
Sitaru S., voir Cristescu C. 135
Śliwiok J. and T. Kowalska, The investigation of the oxidation process of oleyl (*cis*-9-octadecenoic) alcohol and oleic (*cis*-9-octadecenoic) acid 439
Solacolu I., voir Onaca I. 1529
Solacolu Ş. et A. Bărbulescu, Les relations thermiques phasales. Les propriétés diélectriques du système $La_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ 25
— et R. Dinescu, A. Bărbulescu, M. Keul, Équilibres thermiques de phase du système $CaO-Al_2O_3-$ $-SiO_2-ZrO_2$ et leurs applications aux superréfractaires zirconiques stabilisés 519
— et R. Dinescu, M. Zaharescu, Les équilibres thermiques des phases dans le système $MgO-TiO_2-$ $-V_2O_5$ 351
— et E. Rusu, Masses vitrocéramiques du système Fe_2O_3-BaO- $-B_2O_3$ ayant des propriétés magnétiques 265
Spacu P. and I. Albescu, Contributions to the study of lanthanides with biguanide derivatives. II. Neodium compounds with paludrine . 1503
— and E. Antonescu, Terpyridyl complexes of lanthanides halogenoacetates 373
— and C. Gheorghiu, O. Constantinescu, I. Pascaru, ESR study of some copper (II) coordination compounds with substituted biguanides. II. 667
— and C. Mărculescu, Contributions to the synthesis of some s-triazine derivatives and their behaviour towards Cu ions. 513
Ştefănescu E., voir Petrovanu M. . 1107
Sterescu M. et V. Pelloni, V. Voinov, A. Cristea, M. Iulian, Étude cinétique de l'estérification du 1-(β-hydroxyéthyl)-2-méthyl-5-nitroimidazole (Flagyl) avec l'acide formique 1871
Sternberg S. and L. Bejan, Thermodynamic properties of the reciprocal mixture of fused salts AgI + CsCl 175
Stoicescu-Crivetz L., voir Brumă M. 935
Ştrul M. and G. Neamţu, E. Măntăluţă, I. Zugrăvescu, Aromatic polyamideimides 941
— and I. Zugrăvescu, Heterocyclic polymers. II. Poly-4-vinylene-6-arylenevinylene-pyrimidines . . . 1877
Strusievici C., voir Lukács I. . . . 245
Szabo A., voir Popescu A. 81
Szentgyörgyi P., The reaction between hydrogen and nitric oxide in the presence of nickel-chromium (III) oxide catalyst 143
Szotyori L., voir Fey L. 463
Szücs I., voir Fey L. 463
Suciu I., voir Nicolescu I. V. . . . 91
Surpăţeanu Gh., voir Zugrăvescu I. . 1099

T.

Tămaş V. and C. Bodea, $TiCl_4$-carotenoid complexes. IX. Action of $TiCl_4$ on lutein 1463
Tătaru S. et B. David, Gh. Filip, L'adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions en présence des anions SO_4^{2-} 625
— et Gh. Filip, La diffusion des ions hexylexanthates dans les résines échangeuses d'ions 769
Teodorescu N. et C. Demetrescu, I. Grigorescu, Un nouvel indicateur pour la titrimétrie acido-basique en milieux aqueux et non aqueux . . 63
Teoreanu I. et M. Enculescu, T. Roşescu, L'influence des oxydes de cobalt et de nickel sur la coloration et sur les propriétés de l'aluminate monocalcique 1091
— et M. Georgescu, Processus phy-

sico-chimiques d'hydratation de quelques laitiers du système $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ en présence d'activateurs 33
— et M. Georgescu, G. Scăunaşu, Considérations sur les propriétés liantes du système $Mo-MCl_2-H_2O$ 861
Tîrnăveanu Al., voir Ciuhandu Gh. . 1231
Todor D. N., voir Popa Gr. 381
Todoruţ I., voir Marcu Gh. . . . 829,1335
Trinajstić N., voir Bodor N. 1427
Tufoi V., voir Sahini V. Em. . . . 789
Turcu A., voir Răileanu M. 1269

U.

Uglea C. V. et D. Feldman, I. Agherghinei, Contribution à la caractérisation des copolymères. IV. Relation viscosité-température du copolymère acrylonitrile-acétate de vinyle-α-méthyle styrène 1387
— et D. Feldman, P. Andreescu, Contribution à la caractérisation des copolymères. III. Relation poids moléculaire-viscosité intrinsèque du copolymère ternaire acrylonitrile-acétate de vinyle - α-méthyl-styrène 887
— et D. Feldman, I. Gabe, N. Simionescu, Contribution à la caractérisation des copolymères. VI. Détermination de la teneur en azote des copolymères d'acrylonitrile par le titrage du premier point de précipitation 1407
— et V. Lupu, F. Săndescu, Contribution à la caractérisation des copolymères. V. Influence des conditions expérimentales sur les résultats du fractionnement 1399
Ungureanu A., voir Liteanu C. . . . 1769
Ungureanu C. et Cr. Simionescu, Polymérisation électrochimique des monomères vinyliques. II. Initiation anionique du méthacrylonitrile à l'aide des persulfates alcalins . . 709
Unterman H. W. and Al. Duca, On the reaction mechanism at griseofulvin colorimetric assay with isonicotinic acid hydrazide 1077
— and Al. Duca, Reaction mechanism at griseofulvin assay by coupling with diazo-derivatives . . . 843

V.

Văgăonescu M. and M. Ionescu, Molecular complexes of nitrophenols with hexamethylenetetramine . . 105
Vântu V., voir Anghelache I. . . . 1901
Vargha E., voir Balog A. 1601
Várhelyi Cs. voir Finta Z. 1731
— und I. Gănescu, D. Oprescu, Neue rhodanylatähnliche Verbindungen mit Benzylamin 695
— voir Zsakó J. 1045
— and J. Zsakó, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes. XXXV. Formation of the 1,2-$[Co(en)_2Br\ pyridine]^{2+}$ complex ion and its aquation kinetics in acid solutions 1185
Vîlcu R. and Z. Cenuşe, Vapour liquid equilibrium still 1635
— and I. Ciocăzanu, Calorimetric kinetics. III. Hydrolysis of the acetyl chloride 643
— and F. Irinei, The thermodynamic properties of electrolyte solutions. V. Differential cryoscopy in ternary systems. System $Cl\,(Li-K) + H_2O$ and associated binaries 793
— and C. Misdolea, S. Samson, Thermodynamics of some binary metallic mixtures in the liquid phase 213
Vlassa M., voir Ionescu M. 743
Vodnár I., L'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse sous l'action successive des décharges électriques et de différents catalyseurs solides. I. Description de la méthode et de l'installation du laboratoire . . . 99
Voinov V., voir Sterescu M. 1871
Volanschi C. voir Răileanu M. . . 1269.1613
Voloşniuc-Birou M., voir Macarovici Const. Gh. 823

W.

Webb G. A., voir Fitzsimmons B. W. 1197

Z.

Zaharescu M., voir Solacolu Ş. . . 351
—, voir Macarovici Const. Gh. . 577
—, and Const. Gh. Macarovici, Les équilibres thermiques des phases dans le système $NiO-TiO_2$ . . . 1323
Zaharescu T., A study on the separation of thorium from uranium by ion exchange 775
Zamfir I. and Chiotan, On the ^{35}S labelling of the methionine by biosynthesis 1935
Žaucer M. and A. Ažman, Calculation of the proton chemical shift in hydrogen bonded system 481
Zăvoianu D. et E. Cavadia, Recherches sur l'hydrolyse alcaline des amides. L'hydrolyse alcaline de quelques amides *alpha*, *bêta* non saturées dérivées de la phénylacétamide 1925

Zsakó J., voir Finta Z. 1731
— and Z. Finta, Homogeneous kinetics with programmed temperature variations. II. Integral method for simple reactions with linear temperature variation program . 483
— und O. Horowitz, L. Almasi, A. Hantz, Die Säuredissoziationskonstanten von O,O-Diäthyldithiophosphorylarylsulphonylamiden in Äthanol — Wasser — Mischungen . . . 51
—, voir Várhelyi Cs. 1185
— and Cs. Várhelyi, F. Kormos, Kinetics and mechanism of substitution reactions of complexes. XXXIV. Ligand exchange reaction of *trans*-dichloro-bis-ethylene-diamino-cobalt (III) ion with 1,2-cyclohexanedionedioxime 1045
Zugrăvescu I, voir Avramovici S. . . 1237
—, voir Brumă M. 935.1591
—, voir Mandric Gh. 1419
— et E. Rucinschi, Gh., Surpăţeanu, Isoquinoléinium-ylures. III. Sur les réactions de décomposition de quelques isoquinolénium-ylures 1099
—, voir Ştrul M. 941.1877

INDEX DES SUJETS

A.

Acido-basische Titrationen. I., C. Liteanu und A. Blazsek 835
Acridone. XL., M. Ionescu and M. Vlassa 743
Activity and electrical conductivity of molybdenum oxide-bismuth oxide, A. Popescu, A. Szabo, A. Ionescu and D. Anghel 81
1-Acyl-4-Aryl-Thiosemikarbazide. III., R. Crăciuneanu, E. Florean und P. Marcu 951
Adsorption de l'uranium par les résines échangeuses d'ions, L'-, S. Tătaru, B. David et Gh. Filip 625
Alkyl-ether-trimethylammonium and alkyl-etherpyridinium halides. III., I. Mândru 1377
Alkylearylesulfonate de sodium, Le dosage spectro-photométrique de l'-, I. Onaca, I. Solacolu et D. Săndulescu 1529
An alternative current permeameter, T. Chirulescu 507
Aluminium hydroxide-bayerite-type, Physico-textural modifications of -, A. Nicolescu, M. Gruia and Gh. Galatzki. 293
Alunites, Gr. Popa et D. N. Todor . 381
Annular colorimetry of some ferrous alloys, V. Armeanu and I. Niculescu 1867
Anwendung der β-Rückstrahlung, R. Ripan, V. Săcelean und N. Pascu 1193
Aromatic bis-ethers. I., M. Iovu . . 1223
Aromatic bis-ethers. II., M. Iovu and N. Nicolau 191
Aromatic polyamideimides. M. Ştrul, G. Neamţu, E. Măntăluţă and I. Zugrăvescu 941
Arylaluminium et arylzincaminophosphiniques D. Giurgiu, L. Roman, I. Popescu et A. Ciobanu 1217
As-triazine derivatives. XI., C. Cristescu and S. Sitaru 135
As-triazine derivatives. XII., C. Cristescu 311
As-triazine derivatives. XIII., C. Cristescu and S. Sitaru 455
Azidität von Dithiophosphorylarylsulphonyl-amiden, J. Zsakó. O. Horowitz, L. Almasi und A. Hantz . 51

B.

21-Benzylidene-20-oxopregnane derivatives, N. Bodor, E. Pop and N. Trinajstić 1427
Bile acids, Isolation of the hog—, A. Balogh and F. Hodoşan 127
2-Biphenylcarboxylic acid, Derivatives of-, A. T. Balaban and A. M. Duffield 1095
Biuret reaction. IV., Studies of the—, G. Ostrogovich and M. Nuţiu . . 1123
Biuret reaction. V., Studies of the—, G. Ostrogovich and M. Nuţiu . 1473

C.

Calorimetric kinetics. III., R. Vîlcu and I. Ciocăzanu 643

Carbazole positive ions, V. E. Sahini, M. Dobrescu and C. Bendic . . . 1131

Carbonium ion reactions. VII. E. Ciorănescu, A. Bucur, M. Banciu, F. Badea, M. Elian and C. D. Nenitzescu . . . 1555

Carotenoids. II., Inchain epoxides of-, D. Oşianu, E. Nicoară and C. Bodea . . . 925

Carotenoids. III., Inchain-epoxides of-, D. Oşianu, E. Nicoară and C. Bodea . . . 765

Charge transfer study of monosubstituted napthtalenes, V. E. Sahini and C. I. Ghirvu . . . 321

Chemisorptive properties of thin metallic layers. I., D. Cismaru, E. Segal and S. Fătu . . . 1655

Chemisorptive properties of thin metallic layers. II., S. Fătu . . . 1673

Chemisorptive properties of thin metallic layers. III., D. Cismaru, E. Segal and S. Fătu . . . 1683

Chromatographic behaviour of metal ions. II., C. Liteanu and A. Ungureanu . . . 1769

Cinétique des réactions monomoléculaires superficielles. I., E. Segal . 183

Cinétique des réactions monomoléculaires superficielles. II., E. Segal . 495

Combinaisons complexes avec des hydroxyacides. XVI., Const. Gh. Macarovici et. L. Czeglédi . . . 687

Combinaisons complexes avec des hydroxyacides. XVII., Const. Gh. Macarovici et M. Voloşniuc-Birou 823

Combinaisons complexes avec des hydroxyacides. XIX., E. Perţe et Const. Gh. Macarovici . . . 1749

Complex compounds with biphenyl derivatives. XXV., Const. Gh. Macarovici and R. Micu-Semeniuc . . 1367

Complex with tertiary arsines. IV., D. Negoiu and V. Şerban . . . 1347

Complexing properties of the meso and racemic 2,3-diaminosuccinic acids, E. Petrovici, A. Ferencz and C. Drăgulescu . . . 663

Comptes rendus 1619, 1620, 1621, 1799, 1800, 1943, 1944, 1945, 1946,

Condensations d'acides insaturés. III., A. M. Glatz, A. C. Răzuş, F. Badea et C. D. Nenitzescu . . . 1567

Condensations d'acides insaturés. IV., A. M. Glatz, A. C. Răzuş, M. Elian et C. D. Nenitzescu . . . 1579

Conductométrique du Pb (II), Hg (II) et Cd (II), L'étude -, E. Popper, L. Roman, P. Marcu, M. Bojiţă et M. Şerban . . . 569

Coordination compounds of iron (III)., Const. Gh. Macarovici and E. B. Máthé . . . 527

Coordination numbers of liquids, M. Şerban . . . 13

Copolymères. III., C. V. Uglea, D. Feldman, et P. Andreescu . . . 887

Copolymères. IV., C. V. Uglea, D. Feldman et I. Agherghinei . . . 1387

Copolymères. V., C. V. Uglea, V. Lupu et F. Săndescu . . . 1399

Copolymères. VI., C. V. Uglea, D. Feldman, I. Gabe et N. Simionescu 1407

Copolymères acétate de vinyle — acrylonitrile, D. Feldman, N. Simionescu et E. M. Călugăru . . . 1413

Copolymères ternaires. III., Cr. Simionescu, N. Asandei et I. Benedek 1081

Copolymers of conjugated dienes. II. I. Nanu and C. Andrei . . . 75

Copper films, The reactivity of thin-, N. I. Ionescu . . . 201

Corrosion des fontes au nickel, Résistance à la -, I. Cornea et St. Perişanu . . . 649

Cu (II) chloride complexes with pyridine and β-picoline, O. Constantinescu, I. Pascaru and E. Segal 1493

Cyclobutane series. XXXI., M. Avram, L. Enescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu and C. D. Nenitzescu 1783

D.

Decarbonylierungsreaktion. III., Ciuhandu Gh. und Al. Tîrnăveanu . 1231

Decomposition of the bis-oxalatodiaquo-cobalt (III) complex in solution, I. G. Murgulescu and G. Mincu . . . 1023

Déshydratation de l'oxalate de calcium, D. Fătu et E. Segal . . . 343

Déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène, G. Csomontanyi, M. Balmez et M. Netta . . . 1893

Diffusion des ions hexylexanthates, La-, S. Tătaru, et. Gh. Filip . . . 769

Dilituric acid, New syntheses of-, R. Nuţiu and I. Sebe . . . 919

Diphénylsulfonyl-hydrazides, C. Demetresco, V. Manu et V. Ion . . . 111

Donor-acceptor complexes. I. M. Răileanu, M. Olteneanu, I. Radulian, C. Volanschi, A. Turcu and H. Căldăraru . . . 1269

Donor-acceptor complexes. II., M. Răileanu, C. Volanschi, I. Radulian, M. Olteneanu and H. Căldăraru 1613

Dosage fréquentométrique de l'or, C. Liteanu et St. Mihálka . . . 275

Electrical conductivity of molten salts, K. Matiašovsky, B. Lillebuen and V. Daněk 163

Électrodes-membranes polymère + plastifiant. V., C. Liteanu et E. Hopîrtean 55

Électrodes membranes polymère + plastifiant. VII. C. Liteanu et E. Hopîrtean 559

Electronic density matrix, Corrections of-, I. Petre 209

Equation of the minimum fluidization rate, G. I. Jinescu 1255

Équilibres de phase du système $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, R. Dinescu et M. Cerchez 357

Équilibres thermiques de phase du système : $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$, S. Solacolu, R. Dinescu, A. Bărbulescu et M. Keul . . . 519

Équilibres thermiques des phases dans le système $NiO-TiO_2$, M. Zaharescu et Const. Gh. Macarovici . 1323

Équilibres thermiques des phases dans $MgO-TiO_2-V_2O_5$, Ş. Solacolu, R. Dinescu et M. Zaharescu . . 351

Equilibria in the oxygen-oxide system, E. Segal, E. Costeanu and D. Manolescu 657

Equilibrium of the $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-NCO_3^- -Cl^- -H_2O$ system. I. L. Filipescu and E. Pincovschi . . . 535

Equilibrium of the $K^+-(C_2H_5)_3NH^+-HCO_3^- -Cl^- -H_2O$ system. II., L. Filipescu and E. Pincovschi . 705

ESR study of some copper (II) coordination compounds. II, P. Spacu, C. Gheoghiu, O. Constantinescu, and I. Pascaru 667

Estérification du 1-(β-hydroxyéthyl)-2-méthyl-5-nitroimidazole, M. Sterescu, V. Pelloni, V. Voinov, A. Cristea et M. Iulian 1871

Ethoxititanium chlorides with monoethanolamine, The reactions of-, D. Negoiu and A. Kriza 1855

F.

p-Fluoro-diphénylsulfones. II., C. Demetrescu, C. Chiriţă et I. Şaramet 615

Formation constants of aluminium ion chelates, T. Goina, L. Bocaniciu and M. Olariu 1849

G.

Gas adsorption on spinel ferrites, T. Chirulescu 21

Glasses, Estimation of the polymer distributions in sodium silicate -, P. Baltă and E. Baltă 1537

Greffage mécano-chimique des polyoxyméthylènes. III., Cr. Simionescu, A. Crusos et D. Feldman 585

Griseofulvin colorimetric assay, H. W. Unterman and Al. Duca 843

Griseofulvin colorimetric assay, H. W. Unterman and Al. Duca 1077

H.

Hafnium dans l'oxyde de zirconium, Détermination spectrale du —, L. I. Popa et E. Beke 1247

Halophosphonation oxydative du polystyrène phosphorylé Fl .Popescu 899

Heterocycles with phosphorus and nitrogen, M. Mracec and Z. Simon 449

Heterocyclic organoboron compounds. XIV., I. Bally and A. T. Balaban 739

Heterocyclic polymers. II., M. Ştrul and I. Zugrăvescu 1877

Heteropolyverbindungen, Gh. Marcu, I. Todoruţ und A. Botar . . . 1335

Heteropolywolframate mit zwei Heteroatomen. I., R. Ripan und A. Botar 235

Heteropolywolframate mit zwei Heteroatomen. II., A. Botar und R. Ripan 239

Heteropolywolframate des U(IV). III. Gh. Marcu und A. Botar 1341

High temperature enthalpy of UO_{2+x}, D. I. Marchidan and M. Ciopec . 1145

Homogeneous kinetics with programmed temperature variations. II., J. Zsakó and Z. Finta 483

Hydrazinocarboxylic acid, Derivatives of the —, S. Avramovici, I. Druţă, I. Gabe and I. Zugrăvescu . . . 1237

Hydrierungsreaktionen am Ni-Katalysator mit Fe- und Cu- Zuschlägen, A. Krause 87

Hydrocarbures, Méthode et appareillage pour l'oxydation des —, I. Vodnár 99

Hydrogen chemisorption on supported palladium, I. V. Nicolescu, Al. Fruma and I. Suciu 91

Hydrogen chemisorption of thin zinc oxide films, M. Constantinescu and E. Segal 801

Hydrogen and nitric oxide, The reaction between —, P. Szentgyörgyi 143

Hydrogen overvoltage on thin evaporated metal films. III., O. Radovici and M. E. Macovschi 1819

Hydrogen photosorption on thin zinc oxide films, M. Constantinescu and E. Segal 1703

Hydrogen transfer reactions between hydrocarbons and free radicals, I. Anghelache, D. Săndulescu and

Réactions bimoléculaires superficielles en courant, E. Segal 1297

Reference electrode, The use of the Ni, NiO electrode as —, D. I. Marchidan and S. Matei 1053

Relations thermiques phasales, Ş. Solacolu et A. Bărbulescu 25

Relative Wärmeübergangszahlen beim Sieden von Lösungen, Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi 1737

Rhodanylatähnliche Verbindungen mit Benzylamin, Cs. Várhelyi, I. Gănescu und D. Oprescu 695

S.

SCF—MO calculation of the electronic energy levels, V. E. Sahini and V. Tufoi 789

SCMO calculations on some compounds containing the P—O bond, R. M. Archibald and P. G. Perkins 1137

Sels acides du Zn(II) et du Cd(II), A. Bold et S. Fişel 1775

Separation of thorium from uranium, T. Zaharescu 775

Soufre des pyrites, Détermination indirecte du —, C. Liteanu et C. Manoliu 411

Spectrophotometric study of some complex of cadmium, V. Armeanu and E. Drăguşin 1357

Spectroscopic study of oxovanadium (V) complexes, N. S. Biradar and V. H. Kulkarni 1203

Stabilité des huiles additionnées de trisulfure de molybdène, La —, B. Popa, V. Iscrulescu, St. Kovacs, H. Anastase, P. Ille et A. Rotaru 1929

Stable nitrogen free radicals, A. T. Balaban 725

Strahlenresistenz der C-S-Bindungen, Die —, Gh. Furnică und O. Constantinescu 433

Substitution reactions of complexes. XXXIV., J. Zsakó, Cs. Várhelyi and F. Kormos 1045

Substitution reactions of complexes. XXXV., Cs. Várhelyi and J. Zsakó 1185

Substitution reactions of complexes. XXXVIII. Z. Finta, J. Zsakó and Cs. Várhelyi 1731

Surface catalysis in non-Newtonian fluids, R. Mihail 875

Système binaire NiO—TiO$_2$, L'Etude du —, Const. Gh. Macarovici et M. Zaharescu 577

T.

Termicheskoe razlozhenie komplexov neodima i erbija, Yu. V. Kokunov, E. Segal 1647

Terpyridyl complex of lanthanides halogenoacetates, P. Spacu and E. Antonescu 373

Tetrachlorothiophene and organolithium reagents, I. Haiduc and H. Gilman 305

Thermochromatographie sur papier. XVI., S. Gocan, C. Ciupală-Costea, T. Hodişan et C. Liteanu 1069

Thermodynamic properties of electrolyte solutions. V., R. Vîlcu and F. Irinei 793

Thermodynamic properties of fused salts AgI + CsCl, S. Sternberg and L. Bejan 175

Thermodynamic properties in Zn—In liquid solutions, Z. Moser 327

Thermodynamic of some binary metallic mixtures, R. Vîlcu, C. Misdolea and S. Samson 213

Thermoelectric power of the liquid alloys, N. Petrescu 1059

Thermostable polymers. II., Gh. Mandric and I. Zugrăvescu 1419

TiCl$_4$-carotenoid complexes. IX., V. Tămaş and C. Bodea 1463

Transfert de matière aux électrodes en mouvement, I. Rădoi 3

s-Triazine derivatives, P. Spacu and C. Mărculescu 513

U.

Ultrasons sur la permitivité diélectrique de l'eau, L'action des —, E. Constantin, A. Ciupe et D. Ausländer 929

Unterschiedliches Verhalten des Pt- und Pd-Katalysators, A. Krause 89

Uranium, La détermination de la concentration de l'—, I. Niederkorn 631

V.

Vanadates. XIX. I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu 245

Vapour liquid equilibrium still, R. Vîlcu and Z. Cenuşe 1635

Verres photochromiques, Processus dans les —, P. Baltă, E. Baltă et L. Dollingher 1315

Vitesse de réaction, L'influence du solvant sur la —, G. Costeanu et C. Mateescu 1803

W.

Wärmeübergangszahlen beim Verdampfen von Phosphorsäurelösungen, Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi 45

Z

Zirkonium, — Kobalt-Doppeloxide, Const. Gh. Macarovici und G. Schmidt 1759

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. Les auteurs sont priés d'indiquer les caractères italiques (en soulignant les lettres au crayon), ainsi que tout autre caractère spécial. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

I. ZUGRĂVESCU et L. STOICESCU-CRIVETZ, **Polimeri heterociclici** (Polymères hétérocycliques), 1971, 190 p., 9,50 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1962 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1967, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p., 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 3 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

I. V. MAXIM, **Materiale nucleare** (Matériaux nucléaires), 1969, 444 p., 30 lei.

I.P.I. c. 2928

43 426

LEI 25.—